

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Modelização de reator catalítico tubular para produção de químicos na CUF

Tese de Mestrado

de

Fábio Gabriel de Oliveira Moreira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CUF - Químicos Industriais



Orientador na FEUP: Prof. Luís Miguel Madeira

Orientador na CUF-QI: Doutor Paulo Araújo

Eng^a. Clara Sá Couto



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2014

Agradecimentos

Ao Professor Luís Miguel Madeira, meu orientador académico, que foi de uma inestimável ajuda a todos os níveis, pela total disponibilidade, conhecimentos transmitidos, apoio e acompanhamento na elaboração de toda a dissertação.

Ao Doutor Paulo Araújo, meu orientador na empresa, pela visão de indústria que me proporcionou, pela orientação, suporte, apoio prestado na empresa e conhecimentos transmitidos.

À Eng^a Clara Sá Couto, minha co-orientadora na empresa, pela força, pelo trabalho, pelos conselhos, pela amizade.

À CUF-Químicos Industriais, pelo apoio e pela oportunidade de fazer a dissertação em meio empresarial.

Aos colegas de trabalho e de convívio na empresa, amigos que cultivei neste tempo e que sempre estiveram prontos para ajudar: João Martins, João Silva e José Gomez.

A todos os que me acompanharam nestes anos da faculdade, especialmente à Mafalda Pereira e ao Grupo de Fados da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela amizade, pelo apoio.

À Cíntia França, minha namorada, por me apoiar incondicionalmente, pela paciência, pela força e pelo suporte.

Aos meus pais, que com esforço, conseguiram... suportaram e proporcionaram o meu sonho, o meu desejo, o meu objetivo. Mesmo estando ou parecendo ausentes, acreditaram, confiaram e não desistiram. Mesmo não percebendo ou não entendendo, sempre deram o seu melhor em tudo.

Obrigado!

Resumo

A produção de anilina (ANL) tem sido, cada vez mais, um marco importante na formulação e fabrico de diversos produtos usados e necessários para o nosso dia-a-dia. Consequentemente, existe um relevante interesse na melhoria e otimização da eficiência dos processos de produção deste composto, nomeadamente na procura de novos catalisadores e configurações de reator.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo cinético com o objetivo de ajustar os dados experimentais de velocidades de consumo de mononitrobenzeno (MNB), obtidos com diferentes catalisadores e condições operatórias, num reator descontínuo, perfeitamente agitado. Deste modo foi possível avaliar de que forma esse modelo cinético descreve os dados experimentais e assim determinar os parâmetros cinéticos correspondentes, admitindo que o reator opera de modo isotérmico e que existe conversão total de MNB em apenas ANL (seletividade de 100%). Os parâmetros da lei cinética foram determinados por regressão não linear, tendo o modelo cinético sido posteriormente implementado em *MATLAB* para simular a história de concentrações de MNB no reator *batch*. Finalmente efetuou-se a extrapolação para um reator tubular, admitindo os mesmos pressupostos e utilizando os parâmetros cinéticos obtidos anteriormente, inclusive a diferentes temperaturas.

Este trabalho é um primeiro passo para o desenvolvimento de modelos mais realistas e complexos, que visem a descrição mais real da hidrogenação do MNB para produção de ANL, nomeadamente num reator catalítico tubular.

Palavras-chave (Tema):

Hidrogenação do mononitrobenzeno;
Produção de anilina;
Simulação de reator tubular;
Cinética;

Abstract

The production of aniline (ANL) has been increasing and becoming an important reference in the design and manufacture of products used and required for our daily routine. Therefore, there is a significant interest in the improvement and optimization of the ANL production processes efficiency, namely in what concerns new catalysts and reactor configurations.

In this work a kinetic model was developed in order to fit the experimental data of mononitrobenzene (MNB) consumption rate, obtained with different catalysts and operating conditions, in a perfectly mixed batch reactor. Therefore, it was possible to evaluate how this kinetic model describes the experimental data and so, determine the corresponding kinetics parameters, assuming that the reactor operates in isothermal mode and with complete MNB conversion into ANL (selectivity of 100%). The kinetic parameters were determined by nonlinear regression, having the kinetic model subsequently been implemented in *MATLAB* to simulate the history of MNB concentrations in the batch reactor. Afterwards, the extrapolation to a tubular reactor was performed, taking the same kinetic parameters obtained previously, even at different temperatures.

This work is a first step towards the development of more realistic and complex models, aiming at the real description of the MNB hydrogenation for ANL production, namely in a catalytic tubular reactor.

Keywords (Theme):

- Hydrogenation of mononitrobenzene;
- Production of aniline;
- Simulation of tubular reactor;
- Kinetics;

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

Índice	i
Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	vi
Notação e Glossário	vii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.1.1 Propriedades da Anilina	1
1.1.2 Aplicações da Anilina	2
1.1.3 Mercado da Anilina	2
1.2 Apresentação da Empresa	5
1.3 Contributos do Trabalho	7
1.4 Organização da Tese	7
2 Contexto e Estado da Arte	8
2.1 Mecanismos e modelos cinéticos.....	9
2.2 Hidrogenação em fase gasosa e em fase líquida	16
2.3 Novos tipos de Reator	17
2.4 Modelos cinéticos da hidrogenação do MNB - Resumo	19
3 Descrição e Discussão de Tarefas	21
3.1 Estimativa de consumo de MNB no reator piloto, a partir do consumo de H₂. ..	21
3.2 Balanço de massa - reator descontínuo perfeitamente agitado.....	23
3.3 Balanço de massa - reator tubular	25
3.4 Lei cinética da velocidade de reação	26
3.5 Simulação em MATLAB	28
3.6 Resultados e discussão	30
3.6.1 Catalisador 1	30
3.6.2 Catalisador 2	32
3.6.3 Catalisador 3	34

4	Conclusões	43
4.1	Limitações e Trabalho Futuro	44
5	Referências	45
Anexo 1	Comparação entre concentração de MNB calculada pelo consumo de H ₂ e a obtida pelo GC.....	48
Anexo 2	Ajuste de vários modelos cinéticos aos dados experimentais	50
2.1	Cinética de primeira ordem.....	50
2.2	MNB e ANL adsorvem no catalisador no mesmo tipo de centros ativos.....	50
2.3	MNB e hidrogénio adsorvem no catalisador, ANL não adsorve e existem 2 centros ativos envolvidos na etapa controlante (modelo <i>Langmuir-Hinshelwood</i>) :.....	51
2.4	MNB adsorve no catalisador e o hidrogénio e ANL não adsorve (reação à superfície, há interação entre o MNB adsorvido e hidrogénio na fase gasosa):	52
2.5	MNB e hidrogénio adsorvem em centros ativos diferentes e ANL não adsorve: .	52
Anexo 3	Código para as simulações em <i>MATLAB</i>	54
3.1	Reator descontínuo perfeitamente agitado	54
3.2	Reator tubular	55
Anexo 4	Modelo cinético geral	56
4.1	Catalisador 3 T _{ref+25}	56
4.1.1	Reator descontínuo perfeitamente agitado	56
4.1.2	Reator tubular	57
4.2	Catalisador 3 T _{ref+50}	57
4.2.1	Reator descontínuo perfeitamente agitado	57
4.2.2	Reator tubular	58

Índice de figuras

<i>Figura 1: Molécula de anilina.</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2: Cota de mercado para a ANL em 2010 (Nexant, 2003).</i>	<i>3</i>
<i>Figura 3: Capacidade de produção de ANL por empresa em 2011 (Relatório interno não publicado, 2011).</i>	<i>3</i>
<i>Figura 4: Principais produtores de Anilina (kta, capacidade estimada em 2011) (Relatório interno não publicado, 2011).</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5: Mecanismo reacional de hidrogenação do nitrobenzeno proposto por Haber(Haber, 1898).</i>	<i>9</i>
<i>Figura 7: Mecanismo reacional da hidrogenação do nitrobenzeno proposto por Wisniak e Klein (Wisniak & Klein, 1984)</i>	<i>10</i>
<i>Figura 8: Mecanismo reacional da hidrogenação do nitrobenzeno proposto por Gelder et al (Gelder et al., 2005).....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 9: Mecanismo reacional proposto por Relvas (Relvas, 2008).</i>	<i>13</i>
<i>Figura 10: Perfil de concentrações típico na hidrogenação do MNB (Machado, 2007).</i>	<i>14</i>
<i>Figura 11: Mecanismo para formação de produtos secundários proposto por Kobayashi et al (Kobayashi et al., 1994).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 12: Mecanismo de formação de produtos secundários proposto por Narayanan e Unnikrishnan (Narayanan & Unnikrishnan, 1997).</i>	<i>16</i>
<i>Figura 13: Comparação entre C_{MNB} calculado e obtido pelo GC, para o catalisador 1.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 14: Reator descontínuo perfeitamente agitado.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 15: Reator tubular tipo pistão.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 16: Dados de entrada para a simulação do reator descontínuo.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 17: Dados de entrada para simulação no reator tubular.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 18: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 1 e modelo cinético dado pela equação 20.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 19: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 1 para o reator descontínuo perfeitamente agitado.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 20: Simulação do reator tubular- catalisador 1.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 21: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 2 e modelo cinético dado pela equação 20.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 22: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 2 para o reator descontínuo perfeitamente agitado.</i>	<i>33</i>

Figura 23: Simulação do reator tubular- catalisador 2.	34
Figura 24: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref} e modelo cinético dado pela equação 20.	35
Figura 25: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+25} e modelo cinético dado pela equação 20.	35
Figura 26: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+50} e modelo cinético dado pela equação 20.	36
Figura 27: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref} para o reator descontínuo perfeitamente agitado.	36
Figura 28: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do o catalisador 3 a T_{ref+25} para o reator descontínuo perfeitamente agitado.	37
Figura 29: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref+50} para o reator descontínuo perfeitamente agitado.	37
Figura 30: Simulação do reator tubular- catalisador 3 a T_{ref}	38
Figura 31: Simulação do reator tubular- catalisador 3 a T_{ref+25}	38
Figura 32: Simulação do reator tubular- catalisador 3 a T_{ref+50}	39
Figura 33: Logaritmos das constantes cinéticas e de adsorção em função do inverso da temperatura absoluta.	40
Figura 34: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref} e modelo cinético geral dado pela equação 38.	41
Figura 35: Ajuste do modelo cinético geral aos dados experimentais (obtido pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref} , para o reator descontínuo perfeitamente agitado.	42
Figura 36: Simulação do reator tubular para o catalisador 3 a T_{ref} , com modelo cinético geral dado pela equação 38.	42
Figura 37: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 2.	48
Figura 38: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 3 a T_{ref}	48
Figura 39: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 3 a T_{ref+25}	49
Figura 40: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 3 a T_{ref+50}	49
Figura 41: Compraração entre dados experimentais e modelo cinético de primeira ordem.	50

<i>Figura 42: Comparação entre dados experimentais e modelo cinético onde ANL adsorve no catalisador</i>	51
<i>Figura 43: Comparação entre dados experimentais e modelo Langmuir-Hinshelwood.</i>	51
<i>Figura 44: Comparação entre os dados experimentais e o mecanismo de Ridley-Eley.</i>	52
<i>Figura 45: Comparação entre os dados experimentais e o modelo onde MNB e hidrogénio adsorvem em centro ativos diferentes.</i>	53
<i>Figura 46: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+25} e modelo cinético geral dado pela equação 38.</i>	56
<i>Figura 47: Ajuste do modelo cinético geral aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref+25}, para o reator descontínuo perfeitamente agitado.</i>	56
<i>Figura 48: Simulação do reator tubular para o catalisador 3 a T_{ref+25}, com modelo cinético geral dado pela equação 38.</i>	57
<i>Figura 49: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+50} e modelo cinético geral dado pela equação 38.</i>	57
<i>Figura 50: Ajuste do modelo cinético geral aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref+50}, para o reator descontínuo perfeitamente agitado.</i>	58
<i>Figura 51: Simulação do reator tubular para o catalisador 3 a T_{ref+50}, com modelo cinético geral dado pela equação 38.</i>	58

Índice de tabelas

<i>Tabela 1: Propriedades da anilina (Relatório interno não publicado, 2011).</i>	1
<i>Tabela 2: Especificações típicas para venda de ANL (Relatório interno não publicado, 2011).</i>	2
<i>Tabela 3: Principais produtores de ANL na Europa Ocidental (2011)(Relatório interno não publicado, 2011).</i>	4
<i>Tabela 4: Principais compostos produzidos na CUF e representatividade no volume de receitas em 2011 ("Relatorio interno não publicado," 2011).</i>	5
<i>Tabela 5: Quadro resumo dos modelos cinéticos retratados na bibliografia.</i>	19
<i>Tabela 6: Quadro resumo dos modelos cinéticos retratados na bibliografia - continuação.</i>	20
<i>Tabela 7: Catalisadores e condições de operação dos testes.</i>	21
<i>Tabela 8: Dados considerados para reator tubular.</i>	29
<i>Tabela 9: Resumo de resultados para conversão total de MNB, com o catalisador 3.</i>	39
<i>Tabela 10: Dados obtidos a partir dos logaritmos dos termos cinético e de adsorção, para o catalisador 3.</i>	40

Notação e Glossário

A	Área da secção reta do reator	m^2
C_{MNB}	Concentração de MNB	$mol.L^{-1}$
$C_{MNB\ cat}$	Concentração de MNB com catalisador	$mol.L^{-1}$
$C_{MNB\ ref}$	Concentração de MNB de referência	$mol.L^{-1}$
Ea	Energia de ativação	$J.mol^{-1}$
l	Comprimento do reator tubular	m
n_{MNB}	Quantidade de MNB	mol
k_{01}	Fator pré-exponencial da constante cinética	$L.kg^{-1}.min^{-1}$
K_{02}	Fator pré-exponencial da constante de adsorção	$L.mol^{-1}$
k_1	Constante cinética 1	$L.kg^{-1}.min^{-1}$
K_2	Constante de adsorção de MNB	$L.mol^{-1}$
K_3	Constante de adsorção	$L.mol^{-1}$
p_{H_2}	Pressão parcial de hidrogénio	bar
P_{ref}	Pressão de referência	bar
r	Raio interno do reator tubular	m
R	Constante dos gases	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
$(-r_{MNB})$	Velocidade de reação	$mol.min^{-1}.kg^{-1}$
t	tempo	min
T_{ref}	Temperatura de referência	$^{\circ}C$
u	Velocidade linear	$m.min^{-1}$
V_{mist}	Volume da mistura reacional	L
W_{cat}	Massa de catalisador	kg

Letras gregas

ΔH	Entalpia de reação	$J.mol^{-1}$
ΔH_2	Entalpia de adsorção	$J.mol^{-1}$
φ_{MNB}	Fluxo molar de MNB	$mol.m^{-2}.min^{-1}$
ρ	Massa volúmica do leito	$kg.L^{-1}$

Índices

*	Centro ativo
---	--------------

Lista de Siglas

ANL	anilina
CHA	ciclo-hexilamina
CHANIL	N-ciclo-hexilanilina
CHENO	N-ciclo-hexilidenoanilina
CHOL	ciclo-hexanol
CHONA	ciclo-hexanona
DICHA	diciclo-hexilamina
GC	cromatógrafo gasoso
MDI	metil difenil diisocianato
MNB	mononitrobenzeno
NPCHA	N-fenilciclo-hexilamina
TLD	toluidina

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

1.1.1 Propriedades da Anilina

A anilina (ANL), também conhecida como fenilamina ou aminobenzeno, é um composto líquido orgânico à temperatura ambiente e pressão atmosférica, consistindo num grupo fenil (C_6H_6) ligado a um grupo amino (NH_2) - Figura 1.

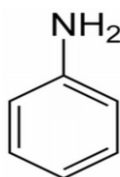


Figura 1: Molécula de anilina.

A ANL apresenta uma tonalidade ligeiramente amarela ou incolor, e acastanhada quando exposta à luz e ar ambiente. Apresenta um odor característico a “peixe” (característica comum da maior parte das aminas aromáticas) e trata-se de um composto facilmente inflamável, solúvel em água e em solventes orgânicos. Apresenta-se como um composto ligeiramente corrosivo para certos tipos de metais (particularmente materiais anfotéricos), tais como alumínio, cobre, zinco, estanho ou ligas contendo estes materiais. O armazenamento e manipulação da ANL deve ser efetuado em equipamentos de aço carbono ou ferro fundido. As principais propriedades físicas e químicas da ANL estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades da anilina (Relatório interno não publicado, 2011).

Propriedades	Valor
Fórmula molecular	C_6H_7N
Massa molar (g/mol)	93,13
Ponto de ebulição ($^{\circ}C$)	184,4
Ponto de inflamação ($^{\circ}C$)	70
Massa volúmica líquido a $20^{\circ}C$ (g/cm^3)	1,022
Viscosidade $20^{\circ}C$ (cP)	4,35
Solubilidade $20^{\circ}C$ ANL em água	3,6 % p/p
Solubilidade $20^{\circ}C$ água em ANL	5,5 % p/p
Basicidade (pK_b)	9,40

1.1.2 Aplicações da Anilina

A ANL produzida industrialmente é usada no fabrico de uma ampla variedade de produtos, nomeadamente: químicos agrícolas, antioxidantes, tintas sintéticas, estabilizadores para indústrias de latex, herbicidas, vernizes e explosivos. No entanto, a sua principal aplicação é a produção de metil difenil diisocianato (MDI) (Aboosadi et al., 2011; Machado, 2007; Pasek & Petrisko, 2012; Wegener et al., 2001). Por sua vez, o MDI pode reagir com álcoois para a produção de poliuretanos e plásticos, que posteriormente dará origem a uma variedade de aplicações, nomeadamente em materiais de construção, isolamentos, mobílias, pranchas de surf, etc. (Gelder et al., 2005; Lawrence & Marshall, 1998). Os diisocianatos ganharam especial importância a partir de 1930, quando foi descoberta a adição de polióis à polimerização de isocianatos, pela Bayer, para produção de poliuretanos (O.Bayer, 1947). A legislação criada para o aumento de edifícios energeticamente eficientes tem proporcionado o aumento no uso de materiais de construção à base de poliuretanos, devido às suas propriedades isolantes. O uso destes materiais na construção de edifícios, particularmente na Europa, conduziu a uma diminuição no consumo de energia de cerca 30-50% (*Relatório interno não publicado*, 2011). Todos estes argumentos justificam o aumento do interesse pela produção de ANL.

Para ser comercializada, a ANL tem de preencher um determinado número de requisitos, ao que vulgarmente se designa por especificação, os quais se encontram na Tabela 2. Para algumas aplicações específicas, a concentração de impurezas como ciclo-hexilamina (CHA), ciclo-hexanol (CHOL), ciclo-hexanona (CHONA), fenol, toluidinas (TLD) e diciclo-hexilamina (DICHA) podem ser especificadas.

Tabela 2: Especificações típicas para venda de ANL (Relatório interno não publicado, 2011).

Cor máxima (APHA)	100
Ponto de Congelamento, mínimo _{seco} (°C)	-6,2
Pureza, mínimo	99,9%
MNB, máximo (ppm)	2
Água, máximo	0,15 % p/p

1.1.3 Mercado da Anilina

A capacidade mundial de produção de ANL foi, em 2011, contabilizada em cerca de 5,4 milhões de toneladas. Em 2003, a Nexant (Nexant, 2003) apresentou um relatório onde previa que, em 2010, o mercado de distribuição de ANL seria como apresentado na Figura 2.

Mercado da ANL

■ MDI ■ Borracha ■ Corantes ■ Outros

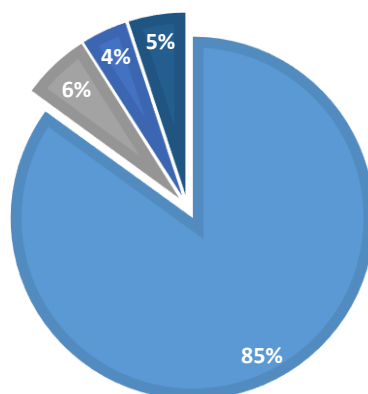


Figura 2: Cota de mercado para a ANL em 2010 (Nexant, 2003).

Já em 2011, 39 empresas destacaram-se a nível mundial, na produção de ANL. Destas 39 empresas, 7 representam cerca de 63% da produção (Figura 3). Em 2016 estima-se que a capacidade global de produção de ANL sofra um crescimento, para cerca de 6,7 milhões de toneladas por ano, correspondente a um crescimento de 4,4% entre 2012 e 2016 (*Relatório interno não publicado, 2011*).

Empresas produtoras de ANL

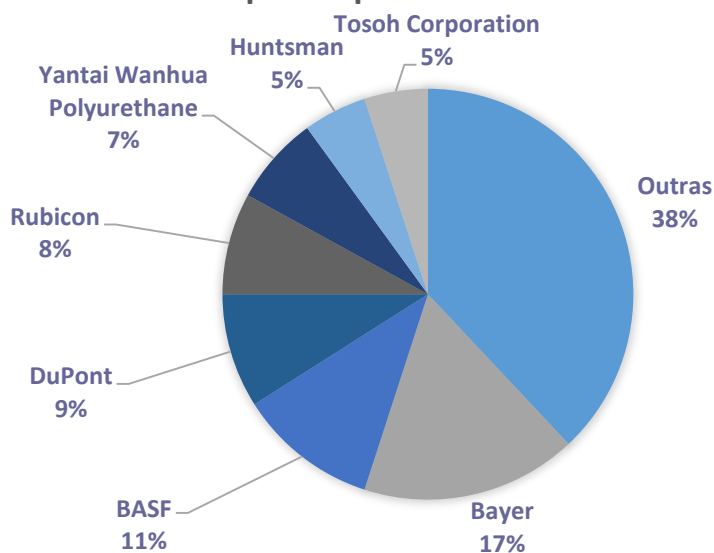


Figura 3: Capacidade de produção de ANL por empresa em 2011 (*Relatório interno não publicado, 2011*).

Relativamente à América do Norte, a empresa *DuPont* é o maior produtor de ANL com 41% de capacidade, enquanto que a *Rubicon* detém 37% da capacidade instalada, com uma produção de 420 mil toneladas na sua maior fábrica.

Na Europa Ocidental, a capacidade instalada em 2011 correspondia a 1,6 milhões de toneladas; na Tabela 3 é possível verificar que a *Bayer* é o maior produtor com 38% da capacidade, seguido da *BASF* com 22%, *Huntsman* com 19%, *CUF-QI* com 13% e a *DOW* detentora de 8%.

Tabela 3: Principais produtores de ANL na Europa Ocidental (2011)(Relatório interno não publicado, 2011).

Empresa	Localização	Capacidade-mil toneladas/ano (%)
BASF	Antuérpia	342 (22%)
Bayer	Antuérpia	165 (10%)
Bayer	Antuérpia	185 (12%)
Bayer	Brunsbuettel	100 (6%)
Bayer	Krefeld	152 (10%)
DOW	Bohlen	130 (8%)
CUF-QI	Estarreja	200 (13%)
Huntsman	Wilton	300 (19%)

Na China, estima-se que a produção de ANL tenha atingido as 1,8 milhões de toneladas em 2011, dividida por 19 empresas, de onde é possível destacar a *Yantai Wanhua*, detentora de 20% de capacidade. Com 448 mil toneladas, produzidas no mesmo ano, situa-se o Japão, com 5 empresas, sendo a *Tosoh Corporation* o maior produtor - 67% da capacidade do país. Nas restantes partes do mundo, estima-se que a capacidade produzida foi de 534 mil toneladas (Relatório interno não publicado, 2011).

Em termos de custos sabe-se que a produção de ANL usando a tecnologia da *BASF* ou a da *DuPont* serão virtualmente os mesmos. No entanto, apresentam rendimentos ligeiramente diferentes. A *BASF* recorre à hidrogenação em fase gasosa, enquanto a *DuPont* utiliza processos de hidrogenação catalítica em fase líquida. Nos processos em fase líquida existe poupança de energia, associado ao facto de ser eliminado o passo de reciclo de gás, e consequentemente, existe um maior tempo de residência no reator. Os processos em fase gasosa têm a vantagem de utilizarem, de forma eficiente, o calor de reação. Porém, os custos de despesas relacionados

com consumo de utilidades são superiores, devido aos equipamentos que estas instalações necessitam.

Quanto à *Chematur*, como apresenta uma capacidade de apenas 30 mil toneladas ano, os custos são proporcionalmente maiores quando comparado com os da *BASF* e *DuPont* (efeito da escala).

1.2 Apresentação da Empresa

A CUF-QI, SA é uma das empresas do grupo José de Mello e está localizada no complexo de Estarreja, Portugal. A Companhia União Fabril - CUF, fundada em 1865 em Lisboa, dedicava-se à produção de sabões, estearina e óleos vegetais. Em 1898 avança para a produção de adubos, aquando da fusão da CUF com a Companhia Aliança Fabril (CAF).

Em 1970, a CUF atingiu o seu apogeu, uma vez que representava 5% do PIB nacional. Passados 5 anos, o maior grupo empresarial privado é nacionalizado e extinto (passaria a chamar-se Quimigal), e só no final dos anos 70 o Grupo José de Mello regressa ao ramo da química com a compra da Uniteca, uma indústria de produção de cloro e alcális.

Apenas em 1997, após uma grande reestruturação, volta a adotar o nome “CUF” e assim regressa à indústria química com o controlo da Quimigal. Nestes últimos anos, a CUF ampliou as suas instalações em Estarreja, duplicou a sua capacidade e inaugurou novas fábricas (http://www.cuf.pt/irj/portal/anonymous/?guest_user=cuf_pt).

Hoje em dia, a partir de matérias-primas como o benzeno, amoníaco, cloreto de sódio e hidrogénio, obtêm-se produtos como ácido nítrico, ácido sulfanílico, ácido clorídrico, ANL, cloro, hipoclorito sódio, sal, soda cáustica, assim como outros produtos secundários como CHOL, CHA e CHONA. Os principais compostos produzidos nas instalações da CUF, em Estarreja, estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Principais compostos produzidos na CUF e representatividade no volume de receitas em 2011 (Relatório interno não publicado, 2011).

Composto	Volume (%)
ANL	69,5%
Hidróxido de sódio	8,5%
MNB	7,5%
Cloro líquido	6,7%
Hipoclorito	3,3%
Outros	4,5%

Os compostos produzidos na CUF-QI são usados em vários sectores, como a indústria química, farmacêutica, alimentar, têxtil, tratamento de água e papel. Todos os compostos orgânicos produzidos são, direta ou indiretamente, para exportação. Atualmente, a CUF é um dos principais produtores não integrados de ANL (processo termina na produção de ANL e não de MDI), com aproximadamente 4% da capacidade mundial de produção (Figura 4). Está em 1º lugar no que diz respeito às vendas de ANL e ácido sulfanílico puro na Europa, e é o 3º maior produtor ibérico de cloro.

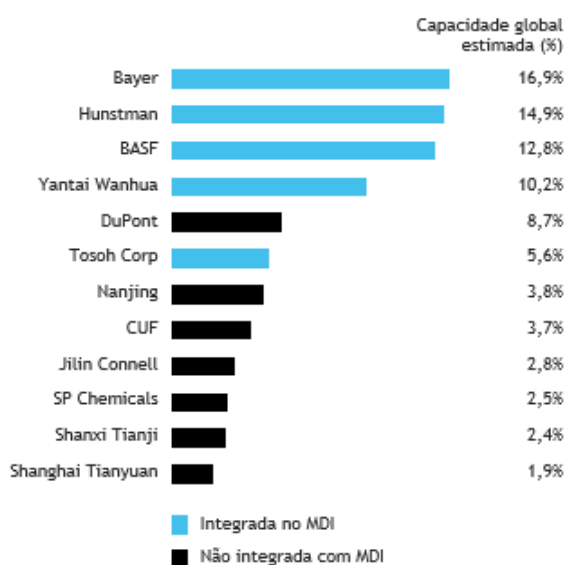


Figura 4: Principais produtores de Anilina (kta, capacidade estimada em 2011) (Relatório interno não publicado, 2011).

No futuro, a CUF tem como objetivos e ambição, construir uma presença sustentada na indústria química mundial, explorando oportunidades de crescimento na química orgânica, inorgânica e especialidades químicas. Como estratégia, desenvolve projetos internacionais do tipo *Over-The-Fence* nas áreas da ANL, cloro e derivados, e passa também pela otimização da eficiência operacional, inovação contínua e integração a jusante na cadeia de valor.

1.3 Contributos do Trabalho

O objetivo deste projeto é o estudo do comprimento do leito catalítico de um reator tubular, para a produção de ANL a partir da hidrogenação do MNB. Para tal, foi determinado qual o modelo cinético mais adequado, através do ajuste de dados experimentais obtidos num reator descontínuo perfeitamente agitado, às cinéticas disponíveis na literatura (com diferentes catalisadores e condições de operação). Posteriormente, foi implementado em *MATLAB* o modelo cinético obtido e extrapolado para um reator tubular.

Este estudo permitirá ter uma primeira aproximação dos níveis de conversão dentro do reator tubular assim como da dimensão do leito catalítico, possibilitando também, a determinação do efeito das condições operatórias.

1.4 Organização da Tese

O documento encontra-se dividido em 4 capítulos e diversos subcapítulos.

No capítulo 1 é apresentado o produto da reação desejado, a ANL. São descritas as suas propriedades, processos em que esta é mais utilizada, assim como as suas especificações típicas de venda, principais empresas produtoras a nível mundial, e qual a posição da CUF-QI neste grupo.

No capítulo 2 é apresentado o levantamento bibliográfico efetuado sobre a reação. É possível observar os mecanismos e modelos cinéticos mais utilizados, assim como os métodos, procedimentos e tipos de reatores usados. Este capítulo permite a compreensão, perceção e enquadramento da reação de hidrogenação do MNB em ANL.

O capítulo 3 enumera as tarefas ao longo da realização do projeto. É apresentado o modelo desenvolvido descrevendo as hipóteses consideradas, deduções efetuadas para cada reator e os resultados obtidos para cada catalisador.

No capítulo 4 são apresentadas as principais conclusões referentes ao projeto e descritas as propostas de trabalho futuro a realizar.

2 Contexto e Estado da Arte

Para produção de ANL, os métodos vulgarmente utilizados envolvem várias reações secundárias, o que também se verifica nos processos de preparação de outras aminas. A ANL é produzida após a conversão total do benzeno num derivado, tal como MNB, fenol ou clorobenzeno, que posteriormente é convertido em ANL.

O processo de hidrogenação consiste na adição de hidrogénio a um composto orgânico, na presença de um catalisador (hidrogenação catalítica). A hidrogenação catalítica é normalmente o processo mais simples e o mais utilizado para produção de ANL.

Hoje em dia, a ANL produzida e comercializada industrialmente é maioritariamente obtida pelo processo de hidrogenação do MNB, que por sua vez, é produzido através da nitração do benzeno na presença de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Posteriormente, o MNB é hidrogenado na presença de um catalisador metálico para a obtenção da ANL. Esta reação (hidrogenação do MNB) é conhecida por ser altamente exotérmica, podendo a entalpia de reação (ΔH) variar entre $443 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ e $545 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ (Klemm et al., 2001; Lawrence & Marshall, 1998; Rappoport; Sperber & Poehler, 1964; Wegener et al., 2001).

Os compostos nitro são muito usados no fabrico de aminas devido à elevada seletividade obtida (Figueras & Coq, 2001) e por serem um dos grupos funcionais mais fáceis de hidrogenar (Downing et al., 1997).

Quanto à tecnologia utilizada para a hidrogenação do MNB, esta centra-se no uso de reatores agitados ou de reatores tubulares. Os catalisadores utilizados são constituídos por metais, normalmente dos grupos I, V, VI e VII, VIII, X e XI da tabela periódica (por exemplo cobre, tungsténio, molibdénio, níquel ou cobalto). Também podem ser utilizadas misturas destes ou dos seus óxidos, sulfitos e halogenetos, em conjunto com boro ou compostos de boro. Os catalisadores à base de paládio e platina são normalmente mais usados em reatores tubulares, ao passo que catalisadores de níquel são mais comuns em reatores com agitação, tipo CSTR (Pitara et al., 1996). Estes metais podem ser suportados em alumina, silicatos naturais ou sintéticos de alumínio, magnésio, zinco, ferro, manganésio, titânio, óxido de ferro, óxido de zircónio, óxido de titânio, óxido de tório ou misturas dos mesmos (Sperber & Poehler, 1964). O uso de catalisadores poderá não só aumentar a velocidade da reação química, como a seletividade para o produto pretendido (ANL).

2.1 Mecanismos e modelos cinéticos

O primeiro mecanismo reacional para a obtenção de ANL foi proposto por Haber (*Haber, 1898*), durante a sua investigação de redução eletroquímica. Este modelo, que foi muito bem aceite na altura, envolve o processo de hidrogenação do MNB em ANL em três etapas, onde estão envolvidos compostos como nitrosobenzeno e fenilhidroxilamina ou azobenzeno, azobenzeno e hidrazobenzeno (Figura 5) usando um catalisador de paládio suportado em carbono. Os compostos nitroso-, azo-, azoxi-, hidrazo-, são intermediários nas reações de hidrogenação de compostos nitro (Figueras & Coq, 2001) .

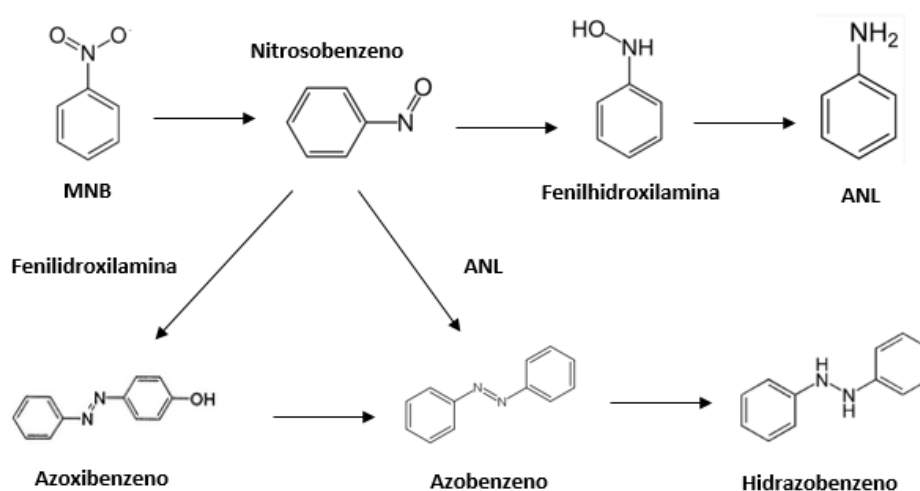


Figura 5: Mecanismo reacional de hidrogenação do nitrobenzeno proposto por Haber (*Haber, 1898*).

Alguns dos intermediários formados podem envenenar ou modificar radicalmente o desempenho do catalisador utilizado, sendo a desativação deste um aspeto muito importante, uma vez que as indústrias são extremamente dependentes do tempo de vida do catalisador e da capacidade de regeneração do mesmo (Amon et al., 1999; Machado, 2007).

Todavia, os mecanismos propostos não explicam plenamente todos os resultados experimentais obtidos (Burge et al., 1980; Figueras & Coq, 2001; Höller et al., 2000).

Rihani *et al.* (Rihani et al., 1965) estudaram a reação de hidrogenação do MNB, com um catalisador de cobre e níquel, em fase gasosa, onde foram considerados vários mecanismos. No entanto, os resultados não foram muito significativos no que se refere ao ajuste aos dados experimentais. Posto isso, de forma a ajustarem os dados experimentais, propuseram a equação 1 onde é relacionada a velocidade de consumo de MNB com p_{MNB} e p_{H_2} que descrevem, respetivamente, as pressões parciais do MNB e do H_2 .

$$(-r_{MNB}) = k \times \sqrt{p_{MNB} \times p_{H_2}} \quad (1)$$

Nesta equação, k corresponde à constante cinética. Ao longo dos anos, continuaram a ser desenvolvidos estudos nesta área e outro mecanismo, um pouco mais complexo (Figura 6), foi proposto por Wisniak e Klein (Wisniak & Klein, 1984). Neste trabalho, é apresentado um mecanismo para a formação das espécies intermediárias, de acordo com o mecanismo de Haber (Haber, 1898), mas um pouco mais complexo. Foi concluído que a cinética de consumo de MNB é, aproximadamente, de 1ª ordem em relação à sua concentração (equação 2):

$$(-r_{MNB}) = kC_{MNB} \quad (2)$$

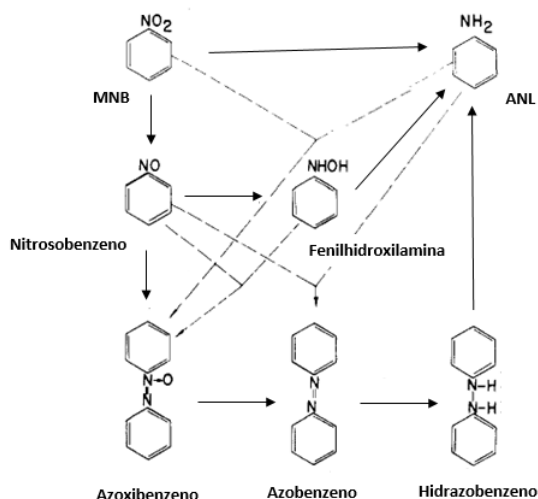


Figura 6: Mecanismo reacional da hidrogenação do nitrobenzeno proposto por Wisniak e Klein (Wisniak & Klein, 1984).

Na corrente de alimentação, na reação de hidrogenação de MNB, tipicamente o MNB é misturado com um solvente orgânico para evitar que haja separação de fases, i.e. separação da fase orgânica da fase aquosa (caso haja, a reação pára, deixando de haver hidrogenação). Por razões económicas, o melhor solvente será mesmo a ANL (a amónia, a metilpirrolidina ou o etanol também são boas opções, no entanto, o seu uso poderá envolver custos adicionais, quer devido à formação de outros produtos secundários, quer na sua separação (Downing et al., 1997; Turek et al., 1986)).

Até 1985, nenhum dos modelos cinéticos propostos pareciam apropriados, pelo que o mecanismo reacional deveria ser mais complexo do que os que já existiam. Assim, Turek et al.

(Turek et al., 1986) estudaram a hidrogenação do MNB numa autoclave semi-batch, onde realizaram os ensaios e desta forma propuseram um modelo do tipo *Langmuir-Hinshelwood*. Considera-se que a ANL não se adsorve e que a velocidade de consumo dos reagentes é diretamente proporcional à concentração de centro ativos ocupados (Figueiredo & Ramôa Ribeiro, 2007). Os autores (Turek et al., 1986, 1987) também consideram que o MNB e o H_2 não competem entre si para ocupar um centro ativo, tendo o modelo cinético obtido sido o seguinte (equação 3):

$$(-r_{MNB}) = k \frac{k_{MNB} C_{MNB}}{(1 + K_{MNB} C_{MNB})} \frac{k_{H_2} \alpha_{H_2} p_{H_2}}{(1 + K_{H_2} \alpha_{H_2} p_{H_2})} \quad (3)$$

onde C_{MNB} é a concentração de MNB, p_{H_2} é a pressão parcial de H_2 , k é a constante cinética, K_{MNB} e K_{H_2} são, respetivamente, as constantes de adsorção do MNB e do H_2 , e α_{H_2} é o coeficiente de solubilidade na fase líquida.

Mais tarde, Amon *et al.* (Amon et al., 1999) também realizaram um estudo cinético, em fase gasosa, com um catalisador de Pd / Al_2O_3 . Concluíram que, tanto o MNB como o H_2 , se adsorvem no catalisador e que existe competição entre os centros ativos. Posto isto, a equação é dada por:

$$(-r_{MNB}) = \frac{k K_{MNB} K_{H_2} P_{MNB} \sqrt{P_{H_2}}}{(1 + K_{MNB} K_{H_2} P_{MNB} \sqrt{P_{H_2}})^2} \quad (4)$$

Também Crezze *et al.* (Crezee et al., 2003) constatarem alguns factos importantes através da hidrogenação da D-glucose. Foi concluído que a velocidade de reação de hidrogenação não é afetada pela concentração dos produtos, nem do solvente, e ainda que, para altas concentrações do composto orgânico, a cinética ficará de ordem zero relativamente a este composto. Contudo, quando a concentração é baixa, será de ordem 1, para o composto orgânico. Assim, este estudo permitiu concluir que a equação apresentada por Turek *et al.* (Turek et al., 1986), para a hidrogenação do MNB, poderia ser simplificada segundo a equação 5:

$$(-r_{MNB}) = k \frac{k_{MNB} k_{H_2} C_{MNB} p_{H_2}}{(1 + K_{MNB} C_{MNB})} \quad (5)$$

Já mais recentemente, Gelder *et al.* (Gelder et al., 2005) sugeriram um mecanismo substancialmente diferente dos anteriores (Figura 7). Nesse estudo, concluíram que a compreensão do mecanismo é bastante importante pois tem implicações no catalisador escolhido e no *design* do reator. Concluíram ainda que o nitrosobenzeno não é um intermediário necessário para a formação da ANL.

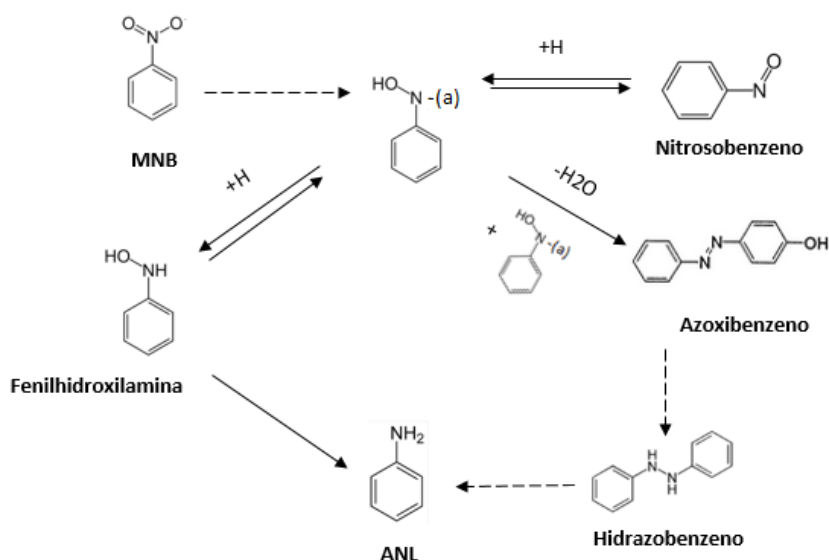


Figura 7: Mecanismo reacional da hidrogenação do nitrobenzeno proposto por Gelder et al (Gelder et al., 2005).

Num estudo ainda mais recente, datado de 2008, Relvas (Relvas, 2008), aprofundando o estudo apresentado por Turek e Creeze (Creeze et al., 2003; Turek et al., 1986), conclui que o melhor ajuste aos dados experimentais (para um modelo do tipo *Langmuir-Hinshelwood*) ocorre quando apenas existe um tipo de centros ativos. O mecanismo proposto é descrito na Figura 8:

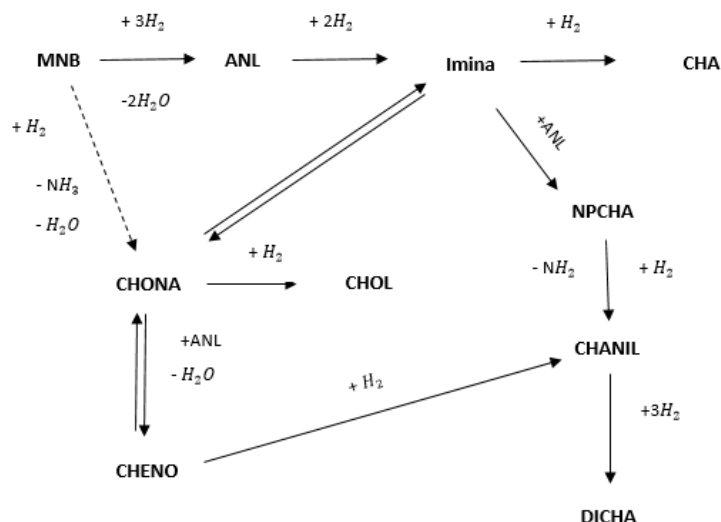


Figura 8: Mecanismo reacional proposto por Relvas (Relvas, 2008).

Neste mecanismo é assumida a existência de competição, entre o H₂, MNB, ANL e H₂O, pelos centros ativos do catalisador, chegando à seguinte lei cinética (equação 6):

$$(-r_{MNB}) = k \frac{C_{MNB}^{n1} p_{H_2}^{np1}}{(1 + K_{MNB} C_{MNB}^{n2} + K_{H_2} p_{H_2}^{np2} + K_{ANL} C_{ANL} + K_{H_2O} C_{H_2O})} \times X_{cl} \quad (6)$$

onde k é a constante aparente da velocidade da reação, K_{MNB} , K_{H_2} , K_{ANL} , K_{H_2O} são, respetivamente, as constante de adsorção do MNB, H₂, ANL e H₂O. n_x e n_{px} são as ordens aparentes de cada espécie e X_{cl} é a fracção de centros ativos livres disponíveis.

Com este estudo, Relvas (Relvas, 2008) concluiu que, tal como no estudo de Turek *et al.* (Turek et al., 1986), as concentrações de ANL e H₂O não influenciam a cinética. Deste modo, a equação 6 poderá ser simplificada, retirando estas duas espécies (ANL e H₂O), dos termos de adsorção, resultando:

$$(-r_{MNB}) = k \frac{C_{MNB}^{n1} p_{H_2}^{np1}}{(1 + K_{MNB} C_{MNB}^{n2} + K_{H_2} p_{H_2}^{np2})} \times X_{cl} \quad (7)$$

Resumindo, a hidrogenação catalítica do MNB representa uma importante reação em química orgânica e tem sido muito estudada, quer em fase líquida, quer em fase gasosa. A reação é,

normalmente, conduzida numa gama de condições que pode ir das mais suaves (temperatura próxima da ambiente e pressões desde 1 *bar*), até uma gama de condições mais severa (temperaturas de 400°C e pressões até 350 *bar*) (Cirtiu et al., 2007).

Com já foi mencionado anteriormente, a escolha dos catalisadores certos para o processo certo, proporciona uma elevada atividade e seletividade. A eventual escolha de um catalisador comercial particular, deverá refletir as considerações técnicas quanto à estabilidade/regenerabilidade, resistência mecânica, suscetibilidade ao envenenamento e custo do mesmo (Downing et al., 1997).

A hidrogenação do MNB é um processo complexo, devido à competição entre os processos de transferência de massa e a cinética. Na Figura 9 está representado um caso típico do perfil de concentrações, durante a hidrogenação do MNB, onde é possível verificar a co-existência de vários fenómenos e concorrentes: transferência de massa da fase gasosa para fase líquida; transferência de massa de H_2 dissolvido e do MNB do seio da fase líquida (i.e. do *bulk*) para a superfície do catalisador - transferência de massa externa, no filme; transferência de massa de H_2 e do MNB no interior do catalisador poroso - transferência de massa interna, nos poros; adsorção nos centros ativos e cinética de conversão do H_2 e do MNB na superfície interna da partícula de catalisador (Machado, 2007). Deverão também ser considerados o mesmo tipo de fenómenos para os produtos da reação, mas na ordem inversa (dessorção dos centros ativos, difusão interna e transferência de massa no filme, para o seio da fase fluida).

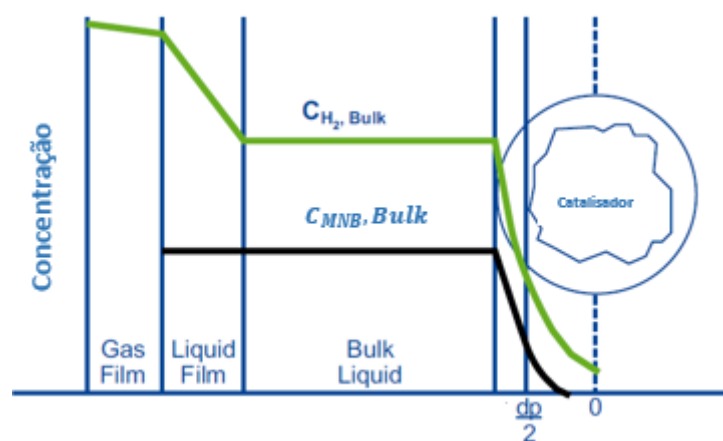


Figura 9: Perfil de concentrações típico na hidrogenação do MNB (Machado, 2007).

No caso da formação dos produtos secundários, não existem muitos estudos e/ou informação sobre este assunto. Assim, de forma a explicar a formação de alguns compostos como CHA, CHONA, N-ciclo-hexilidenoanilina (CHENO) e N-ciclo-hexilanilina (CHANIL), Kobayashi *et al.* (Kobayashi et al., 1994) propuseram um mecanismo (Figura 10), em fase gasosa, usando um

catalisador de paládio. No entanto, este mecanismo não inclui, nem explica, a formação de CHOL e DICHA, observados em ensaios experimentais realizados na CUF.

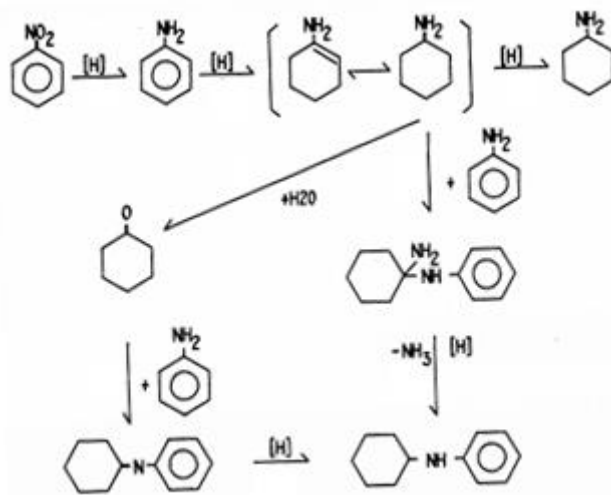


Figura 10: Mecanismo para formação de produtos secundários proposto por Kobayashi et al (Kobayashi et al., 1994).

Em 1995, foi estudado por Narayanan *et al.* (Narayanan et al., 1995) a hidrogenação de ANL também em fase gasosa, mas com catalisador de Ni / Al₂O₃. Neste estudo, foram identificados, estudados e explicada a formação de produtos como o ciclohexano, CHA, DICHA e N-fenilciclohexilamina (NPCHA). Noutro estudo, Narayanan e Unnikrishnan (Narayanan & Unnikrishnan, 1997) compararam as propriedades catalíticas do cobalto e do níquel suportado em alumina, em condições semelhantes, e concluíram que CHA e NPCHA são os produtos secundários maioritários e que a conversão é tanto maior, quanto maior o tempo de contacto da ANL com o hidrogénio. Para elevados tempos de contacto também há formação de DICHA e ciclohexano, e o mecanismo proposto é o descrito na Figura 11.

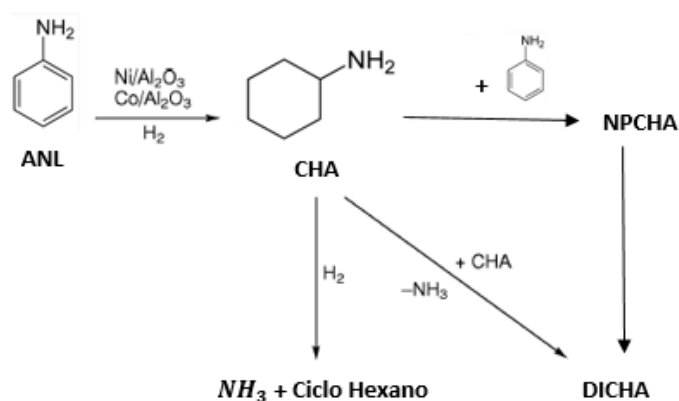


Figura 11: Mecanismo de formação de produtos secundários proposto por Narayanan e Unnikrishnan (Narayanan & Unnikrishnan, 1997).

2.2 Hidrogenação em fase gasosa e em fase líquida

Os processos de hidrogenação de ANL, em fase gasosa, ocorrem em reatores de leito fixo, ou em reatores de leito fluidizado, usando catalisadores de metais não nobres (normalmente usados para altas temperaturas) (Klemm et al., 2001). Neste tipo de processo, o catalisador é normalmente regenerado, a cada seis meses, e o tempo de vida do catalisador é superior a cinco anos (Aramendia et al., 1982; Pasek & Petrisko, 2012). A BASF usa reatores de leito fluidizado, onde o calor de reação é recuperado por geração de vapor (Buysch et al., 1999; KOENIGSMANN et al., 2012; *Relatório interno não publicado*, 2011; Seidemann et al., 2011; Sperber & Poehler, 1964). Outras empresas como a Sinopec usam também um leito fluidizado, mas de dois andares e que inclui um distribuidor de gás, o que evita os picos de temperatura e assim previne a formação de coque e de outros subprodutos (*Relatório interno não publicado*, 2011). A Bayer possui um reator de leito fixo adiabático (Buysch et al., 1998; Dugal et al., 2007; *Relatório interno não publicado*, 2011; Sommer et al., 2010). As empresas Borsodchem e Yantai Wanhua utilizam um reator tubular não isotérmico (refrigerado a água), em série com um reator adiabático (*Relatório interno não publicado*, 2011).

Para processos em fase gasosa, foi descoberto que sob condições ótimas, os catalisadores de cobre eram estáveis e que se obtiam elevados rendimentos na produção de ANL. Consequentemente, Gharda e Sliepcevich (Gharda & Sliepcevich, 1960) testaram catalisadores de cobre e observaram que a atividade do catalisador aumentava com a temperatura, mas que a estabilidade diminuía. Verificaram também que o catalisador se desativava na presença de dinitrobenzenos.

Quanto aos tipos de catalisadores para hidrogenação em fase gasosa, podem-se destacar alguns estudos: Sangeetha et al. (Sangeetha et al., 2007) estudou catalisadores de paládio onde concluiu que o efeito da dispersão e do tamanho das partículas de paládio, suportados em hidrotalcite, tem influência na atividade de hidrogenação. Recentemente, Mohan *et al.* (Mohan et al., 2012) testaram catalisadores de Ni/SBA-15 e Ni/MgO, concluindo que a seletividade para a ANL é de cerca de 100% para ambos. O Ni/SBA-15 apresenta maior rendimento e atividade constante, ao contrário do Ni/MgO. Para temperaturas elevadas (acima de 250°C) verifica-se um declínio na atividade dos dois catalisadores.

Em processos de hidrogenação em fase líquida são normalmente utilizados *slurry reactors* (reatores com o catalisador em suspensão) ou reatores tubulares. No processo da *DuPont*, a hidrogenação ocorre num reator com escoamento tipo pistão e a conversão é praticamente 100%. Os catalisadores da hidrogenação, em fase líquida, normalmente não necessitam das regenerações típicas dos catalisadores utilizados em fase gasosa, e evitam a perda de qualidade do produto, com o aumento da idade do catalisador (Gonzalez, 1970; F. R. Lawrence, 1983; *Relatório interno não publicado*, 2011). Nas empresas *Mitsui*, *Chematur* e *CUF-QI* é usado um *slurry reactor*, que se destaca por produzir ANL com elevada pureza, baixos níveis de produtos secundários (CHOL, CHONA e CHENO) e manuseamento seguro.

Apesar dos princípios básicos serem semelhantes, o desenho da rede e equipamentos utilizados, entre unidades fabris, é substancialmente diferente (Kobayashi et al., 1994, 1997; Narayanan et al., 1995; *Relatório interno não publicado*, 2011). Normalmente, na hidrogenação em fase líquida, os catalisadores de paládio e níquel são muito utilizados (a *DuPont* usa catalisadores de platina-paládio suportado em carbono, a *CUF-QI* opta por um catalisador sólido de Ni suportado em SiO₂, e a *Mitsui* usa catalisador de paládio).

Relvas (*Relvas*, 2008), usando um catalisador de Ni/SiO₂, obteve uma seletividade em ANL de 99% em fase líquida. Outros catalisadores foram também estudados, como o ruténio (que reduz grande parte dos mononitroaromáticos nas aminas correspondentes) (Knifton & Suggitt, 1975), ou catalisadores de platina na hidrogenação de nitro aromáticos (Xu et al., 2011).

2.3 Novos tipos de Reator

Os reatores mais usados na reação de hidrogenação são, como se referiu anteriormente, os *slurry reactors* e os reatores tubulares de leito fixo, uma vez que o objetivo é promover o contato entre o hidrogénio, o catalisador e o composto a hidrogenar. Muitos estudos estão a ser realizados com o intuito de desenvolver processos mais económicos, com poupança de energia e produção de menos poluentes, usando novos tipos de reatores e catalisadores. Peureux *et al.* (Peureux et al., 1995) estudou a potencialidade de um reator com membrana catalítica para a

hidrogenação do MNB; Amon *et al.* (Amon et al., 1999) estudou a desativação do catalisador por deposição de coque na hidrogenação catalítica do MNB, num reator de parede catalítica; Abo-Ghander *et al.* (Abo-Ghander et al., 2008) estudaram a modelização de um novo reator de membrana para a desidrogenação do etilbenzeno em estireno e hidrogenação do MNB em ANL, em simultâneo; finalmente, Yeong *et al.* (Yeong et al., 2003) estudou a preparação e desativação de catalisadores de paládio para hidrogenação de MNB num reator de membrana.

Para a modelização cinética desenvolvida neste trabalho, foi selecionado o reator catalítico tubular, uma vez que para o estudo da valorização do H_2 existente na CUF, é necessário ter em conta algumas limitações existentes. O H_2 encontra-se disponível a pressões baixas e assim será necessário recorrer a catalisadores muito ativos, que sejam resistentes às impurezas normalmente presentes nas correntes de hidrogénio. Este tipo de reator também se destaca pela flexibilidade operacional e pela diminuição de perdas (i.e. catalisadores e reagentes) em situações de arranque e paragem da instalação.

2.4 Modelos cinéticos da hidrogenação do MNB - Resumo

Na Tabela 5 e Tabela 6, é apresentado um resumo da pesquisa bibliográfica efetuada. É possível identificar as condições operatórias, catalisadores usados e algumas observações para cada modelo cinético.

Tabela 5: Quadro resumo dos modelos cinéticos retratados na bibliografia.

Equação de Velocidade	Parâmetros Cinéticos	Gama Condições	Catalisadores e Observações	Referências Bibliográficas
$(-r_{MNB}) = k \times \sqrt{P_{MNB} \times P_{H_2}}$ <p>(1)</p>	$k = 4,1 \times 10^4 e^{-824/T} \text{ (mol. hr}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}\text{)}$	<ul style="list-style-type: none"> 0-50 atm 275-350°C 	<ul style="list-style-type: none"> Catalisadores de Cu e Ni suportados em carvão ativado Existe dissociação 	(Rihani et al., 1965)
$(-r_{MNB}) = kC_{MNB}$ <p>(2)</p>	*	<ul style="list-style-type: none"> 0,55-5,51 MPa 100-210°C 	<ul style="list-style-type: none"> Catalisadores de Raney Ni e Pd/Ni Reação de 1ª ordem para o MNB 	(Wisniak & Klein, 1984)
$(-r_{MNB}) = k \frac{k_{MNB}C_{MNB}}{(1 + K_{MNB}C_{MNB})} \frac{k_{H_2}\alpha_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{H_2}\alpha_{H_2}P_{H_2})}$ <p>(3)</p>	$K_{MNB} = 3,503 \times 10^{14} e^{-71,7/RT} \text{ (L. mol}^{-1}\text{)}$ $K_{H_2} = 1,097 \times 10^{-2} e^{28,29/RT} \text{ (L. mol}^{-1}\text{)}$ $k = 4,18 \times 10^6 e^{-53,25/RT} \text{ (mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	<ul style="list-style-type: none"> 0,2-2,9 MPa 50-150 °C 	<ul style="list-style-type: none"> Catalisador Ni/Al₂O₃ Reação entre MNB e H₂ dois tipos de centros ativos diferentes 	(Turek et al., 1986)

Tabela 6: Quadro resumo dos modelos cinéticos retratados na bibliografia - continuação.

Equação de Velocidade	Parâmetros Cinéticos	Gama Condições	Catalisadores e Observações	Referências Bibliográficas
$(-r_{MNB}) = \frac{kK_{MNB}k_{H_2}P_{MNB}\sqrt{P_{H_2}}}{(1 + K_{MNB}K_{H_2}P_{MNB}\sqrt{P_{H_2}})^2}$ <p>(4)</p>	$K_{MNB}(\text{KPa}^{-1}) = 1,51 \times 10^{-2}$ $K_{H_2}(\text{KPa}^{-0,5}) = 0,14$ $k(\text{Kmol Kg}^{-1}\text{s}^{-1}) = 1,86 \times 10^{-4}$	<ul style="list-style-type: none"> 1,7-6,8 kPa 275-425 °C 	<ul style="list-style-type: none"> Catalisador de Pd suportado em Al_2O_3 Competição dos reagentes pelos centros ativos 	(Amon et al., 1999)
$(-r_{MNB}) = k \frac{k_{MNB}k_{H_2}C_{MNB}P_{H_2}}{(1 + K_{MNB}C_{MNB})}$ <p>(5)</p>	*	<ul style="list-style-type: none"> 4,0-7,5 MPa; 100-130°C 	<ul style="list-style-type: none"> Catalisador Ru/C Adsorção apenas de MNB um só tipo de centros ativos 	(Crezee et al., 2003)
$(-r_{MNB}) = k \frac{C_{MNB}^{n1}P_{H_2}^{np1}}{(1 + K_{MNB}C_{MNB}^{n2} + K_{H_2}P_{H_2}^{np2})} \times X_{cl}$ <p>(7)</p>	$k = 1,156 \times 10^7 e^{-8,25 \text{ Kcal mol}^{-1}/RT}$ $K_{MNB} = 3,719 \times 10^{-1} e^{8,39 \text{ Kcal mol}^{-1}/RT}$ $K_{H_2} = 3,023 \times 10^4 e^{-6,84 \text{ Kcal mol}^{-1}/RT}$	<ul style="list-style-type: none"> 0,5-5,0 MPa 50-250 °C 	<ul style="list-style-type: none"> Catalisador Ni/SiO₂ Adsorção de MNB e H₂ no mesmo tipo de centros ativos Um só tipo de centros ativos 	(Relvas, 2008)

* Valores dos parâmetros cinéticos não definidos.

3 Descrição e Discussão de Tarefas

Neste capítulo, são apresentados todos os passos e etapas realizadas para este estudo, em particular a modelização e simulação de um reator descontínuo perfeitamente agitado (para obtenção dos parâmetros cinéticos por ajuste de uma lei de velocidade a dados experimentais) e posteriormente de um reator tubular de leito fixo. Para efetuar este estudo, utilizaram-se os resultados obtidos a partir de três catalisadores diferentes. As condições operatórias dos ensaios são apresentadas na Tabela 7.

Devido a questões de confidencialidade, todos os dados apresentados no relatório foram normalizados às condições de referência (i.e., catalisador 1, T_{ref} , P_{ref} , $C_{MNB\ ref}$).

$$C_{MNB\ cat\ i} = \frac{C_{MNB\ cat\ i}}{C_{MNB\ ref}}, i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

Tabela 7: Catalisadores e condições de operação dos testes

Catalisador	Temperatura	Pressão	Concentração Inicial de MNB
Catalisador 1	T_{ref}	P_{ref}	1,000
Catalisador 2	T_{ref}	P_{ref}	1,003
Catalisador 3	T_{ref}	P_{ref}	0,942
	T_{ref+25}	P_{ref}	0,981
	T_{ref+50}	P_{ref}	0,903

3.1 Estimativa de consumo de MNB no reator piloto, a partir do consumo de H_2 .

Os dados experimentais de concentração de MNB, obtidos a partir de ensaios realizados na CUF em reator semi-descontínuo, foram obtidos por cromatografia gasosa (cromatógrafo *Agilent 6890* (GC), equipado com detetor FID - detetor de ionização de chama). O reator é fechado relativamente à fase líquida, e semi-aberto para o hidrogénio (que é consumido à medida que ocorrem as reações de hidrogenação); este consumo de hidrogénio é registado por medidores mássicos de caudal. Paralelamente, também se determinou a concentração de MNB, a partir

do consumo de hidrogénio, admitindo-se que todo o hidrogénio consumido é devido a esta reação de hidrogenação ($\text{MNB} \rightarrow \text{ANL}$), desprezando-se portanto as reações secundárias (nomeadamente hidrogenação de ANL). Este cálculo é obtido segundo a equação 9:

$$\frac{\text{Consumo de } H_2}{\text{Massa molar } H_2 \times H_{2\text{estequiométrico}}} \times \text{Massa molar MNB} = \text{consumo de MNB} \quad (9)$$

onde o consumo de H_2 e de MNB é dado em ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) e as massas molares, em ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Na Figura 12 compararam-se os dados experimentais, obtidos pelos diferentes tipos de dados experimentais (para o catalisador 1). Verificou-se que, nas concentrações obtidas pelo GC, até aos 15 minutos, existe uma subida da concentração de MNB. Este facto poderá ser explicado pela forma como se arranca o reator na CUF, em que ocorre injeção da mistura de MNB e hidrogénio no reator já aquecido, pela própria dinâmica do sistema e pelo desfasamento entre os dados do consumo de H_2 e os de amostragem. A partir desse instante os dados obtidos pelos métodos (obtido pelo GC e o calculado a partir do consumo de H_2) são muito próximos, mostrando que a estimativa do consumo do MNB, a partir dos dados de consumo de H_2 , é um bom método para posterior cálculo da velocidade da reação em cada instante.

No final do gráfico, observa-se que a concentração de MNB calculada a partir do consumo de hidrogénio é zero aos 115 min, enquanto que pelos dados obtidos pelo GC verifica-se que a concentração de MNB é zero apenas aos 150 min. A razão desta diferença poderá basear-se no facto de se assumir, como se referiu anteriormente, que todo o hidrogénio é consumido na reação de hidrogenação do MNB para produção de ANL. Na realidade, o hidrogénio também é usado para hidrogenar a ANL, havendo formação de produtos secundários, tal como é descrito no capítulo 2.

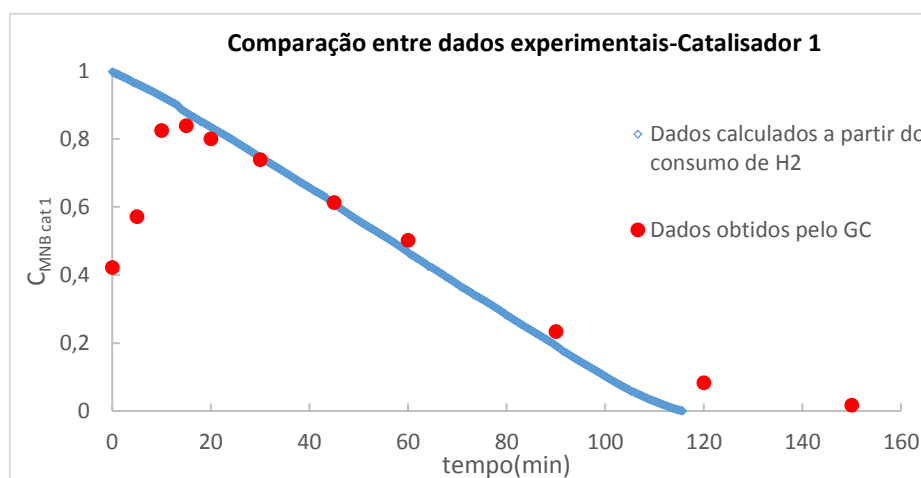


Figura 12: Comparação entre C_{MNB} calculado e obtido pelo GC, para o catalisador 1.

Consequentemente, nos testes e simulações realizados, optou-se sempre pelo uso das concentrações de MNB calculadas a partir do consumo de hidrogénio, uma vez que para o estudo em questão, nomeadamente cálculos das velocidades de reação para posterior determinação dos parâmetros cinéticos, é mais apropriado o uso deste método, apresentando também uma maior amostragem de pontos experimentais.

As comparações entre os dados de concentração calculados, a partir do consumo de hidrogénio e obtidos pelo GC para os restantes catalisadores, encontram-se no Anexo 1.

3.2 Balanço de massa - reator descontínuo perfeitamente agitado

O estudo foi iniciado, como se referiu acima, recorrendo a dados experimentais já existentes na CUF, obtidos num reator descontínuo perfeitamente agitado (do ponto de vista do MNB, já que o hidrogénio é continuamente alimentado). A quantidade inicial de MNB é quantificada e enviada para um reservatório, que já se encontra pressurizado com hidrogénio. Posteriormente, o MNB é enviado para o reator por diferença de pressão, uma vez que o reator se encontra despressurizado (Figura 13). Este ponto corresponderá ao instante inicial / arranque do reator.

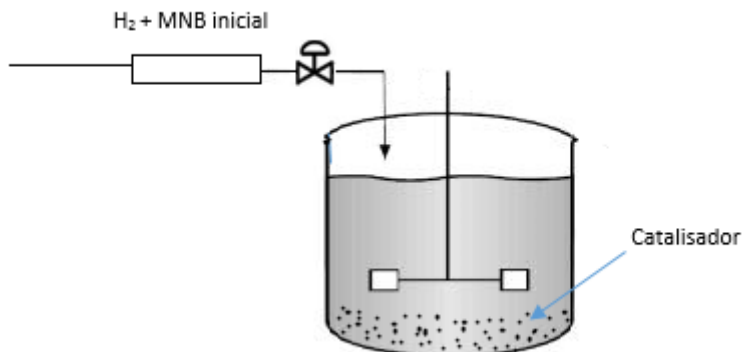


Figura 13: Reator descontínuo perfeitamente agitado.

O balanço de massa pode ser descrito, genericamente, pela equação 10, em que a *entrada* e *saída* são, respetivamente, as quantidades de MNB nas correntes de entrada e saída reator, que neste caso concreto não existem (reator *batch*). A *acumulação* representa a quantidade de MNB acumulada no reator, e a *reação* é o termo referente à quantidade de MNB que reage dentro deste.

$$\text{entrada} = \text{saída} + \text{acumulação} + \text{reação} \quad (10)$$

Considerando que se trata de uma reator descontínuo, a equação anterior resulta em:

$$acumulação = -reação \quad (11)$$

Como não há trocas de matéria (não há entradas nem saídas), a variação da quantidade de uma dada espécie deve-se apenas às reações em que ela esteja envolvida. Assim, a equação 11 pode ser descrita como a variação da quantidade de MNB, ao longo do tempo (no reator), resultando o balanço material:

$$\frac{dn_{MNB}}{dt} = -(-r_{MNB}) \times W_{cat} \quad (12)$$

em que $\frac{dn_{MNB}}{dt}$ é a variação da quantidade de MNB com o tempo ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), $(-r_{MNB})$ é a velocidade de reação (consumo) do MNB ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) e W_{cat} é a massa de catalisador (kg).

Considerando $n_{MNB} = C_{MNB} \times V_{mist}$, em que V_{mist} é o volume da mistura reacional (L), que se mantém constante (reação em fase líquida), resulta:

$$V_{mist} \times \frac{dC_{MNB}}{dt} = -(-r_{MNB}) \times W_{cat} \quad (13)$$

$$\frac{dC_{MNB}}{dt} = -(-r_{MNB}) \times \frac{W_{cat}}{V_{mist}} \quad (14)$$

3.3 Balanço de massa - reator tubular

Para o reator tubular catalítico de leito fixo, considerou-se um modelo simples do tipo pistão (Figura 14), em estado estacionário e isotérmico, onde o perfil de velocidades é plano e independente das posições radial e axial.

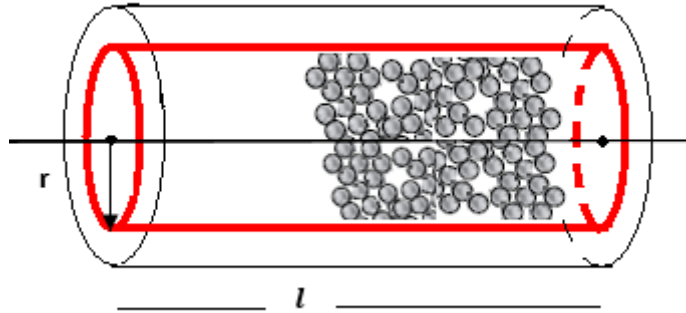


Figura 14: Reator tubular tipo pistão.

Para o reator tubular de comprimento l (m) e raio r (m), o balanço também pode ser genericamente descrito pela equação 10. Considerando que o processo se encontra em estado estacionário, o termo de acumulação é nulo.

Aplicando esta última equação a um elemento infinitesimal de comprimento dl , de um reator tubular de secção transversal reta constante, o balanço material para o MNB escreve-se:

$$(A \times \varphi_{MNB})_l = (A \times \varphi_{MNB})_{l+dl} \mp (-r_{MNB}) \times dW_{cat} \quad (15)$$

em que A é a área de secção reta (m^2), φ_{MNB} é o fluxo molar de MNB ($mol \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$), $(-r_{MNB})$ é a velocidade de reação ($mol \cdot min^{-1} \cdot kg^{-1}$) e dW_{cat} é a massa de catalisador (kg) no elemento infinitesimal dV (L). Como $dW_{cat} = \rho dV$, onde ρ é a massa volúmica do leito ($kg \cdot L^{-1}$), e $dV = A \times dl$, o balanço resulta:

$$(\varphi_{MNB})_l = (\varphi_{MNB})_{l+dl} - (-r_{MNB}) \times \rho dl \quad (16)$$

Sabendo que $\varphi_{MNB} = C_{MNB} \times u$, quando $dl \rightarrow 0$ e considerando a velocidade linear, u ($m \cdot min^{-1}$) como constante, o balanço de material resulta na seguinte equação:

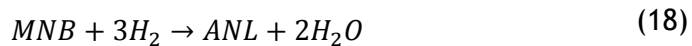
$$\frac{dC_{MNB}}{dl} = -(-r_{MNB}) \times \frac{\rho}{u} \quad (17)$$

em que C_{MNB} é a concentração de MNB (mol. L^{-1}).

3.4 Lei cinética da velocidade de reação

Para a modelização do reator descontínuo, é necessário encontrar a lei cinética (velocidade de reação) que melhor descreve o processo e os dados experimentais. Posto isto, consideraram-se os seguintes aspetos:

- Reator opera em modo descontínuo;
- Reator opera em modo isotérmico;
- Conversão 100% de MNB em ANL, portanto assume-se apenas a seguinte reação:



Através da pesquisa bibliográfica, foi possível identificar algumas das leis cinéticas que melhor se ajustam aos dados experimentais para a hidrogenação do MNB em ANL. Estas leis dependem das condições operatórias, complexidade do mecanismo assumido e do catalisador usado. Tendo isto em conta, estudaram-se e testaram-se alguns modelos cinéticos, para os quais todas as constantes cinéticas foram otimizadas. Para a otimização, calculou-se a velocidade experimental através das derivadas centradas entre as concentrações de MNB e o tempo (equação 19).

$$r_{experimental\ i} = \frac{C_{MNB\ i+1} - C_{MNB\ i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \times \frac{V}{W_{cat}} \quad (19)$$

onde t é o tempo (min), V é o volume de mistura (L) e W_{cat} a massa de catalisador (kg).

Utilizou-se a ferramenta *SOLVER* do *MS Excel*, onde foi minimizado o quadrado da diferença entre a velocidade de reação experimental e a velocidade de reação teórica (dada pelo modelo considerado).

Geralmente, a isotérmica de *Langmuir* é a mais adequada para a elaboração de modelos cinéticos. Se a reação à superfície for a etapa controlante do mecanismo de reação catalítico e se todos os restantes passos elementares corresponderem a passos de adsorção de reagentes e dessorção de produtos, a lei de velocidade pode ser facilmente deduzida, uma vez que as etapas de adsorção/dessorção estão próximas do equilíbrio. As hipóteses dos modelos de *Langmuir* são:

- As entidades adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, i.e. não têm mobilidade;
- Cada centro ativo da superfície só pode acomodar uma entidade adsorvida;
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e independente da presença ou não de espécies adsorvidas na vizinhança.

Utilizou-se como catalisador de referência o catalisador 1 (Tabela 7), com o qual foram estudados os diversos modelos cinéticos, na tentativa de encontrar os que melhor ajustam aos dados experimentais.

Com alguns destes modelos, ilustrados no Anexo 2, é possível verificar que o modelo de primeira ordem não se ajusta os dados experimentais. Devido aos valores das constantes de adsorção K_3 (na secção 2.2 do Anexo 2), concluiu-se que a ANL não se adsorve no catalisador. Pela equação, dada no modelo de *Langmuir-Hinshelwood* (secção 2.3 do Anexo 2), conclui-se que o hidrogénio também não se adsorve nos centros ativos do catalisador (K_3 também é aproximadamente zero).

O mecanismo de *Ridley-Eley* tem em linha de conta a pressão de hidrogénio. Como nos ensaios experimentais a pressão não é variada, não é necessário contabilizá-la e, por isso, o mecanismo não é considerado (secção 2.4 e secção 2.5 do Anexo 2)).

Após esta análise, construiu-se o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais, tendo em atenção as simplificações efetuadas. Essa cinética é dada pela equação 20:

$$r = \frac{k_1 \times C_{MNB}}{1 + K_2 \times C_{MNB}} \quad (20)$$

Sendo o mecanismo escrito pela sucessão de processos elementares:



Onde * é o centro ativo disponível e MNB^* é o MNB adsorvido nos centros ativos.

Então:

- A reação à superfície é controlante;
- Apenas o MNB é adsorvido no catalisador;
- Existe apenas um centro ativo envolvido na etapa controlante.

As comparações entre dados experimentais de velocidades e ajuste com o modelo cinético dado pela equação 20, encontram-se para cada um dos catalisadores, na secção 3.6.

3.5 Simulação em MATLAB

Após a construção do modelo cinético de ajuste, iniciaram-se as simulações dos reatores em *MATLAB*. Para a implementação do algoritmo de simulação, foi selecionado este *software* dado que disponibiliza ferramentas que permitem a utilização de métodos numéricos de forma fácil e rápida.

Inicialmente construiu-se o modelo do reator descontínuo perfeitamente agitado, para posteriormente se efetuar a extrapolação para o reator tubular.

Nas simulações do reator descontínuo perfeitamente agitado, é feita uma comparação entre as concentrações dadas pelo modelo e as experimentais (calculadas a partir do consumo de H_2), introduzindo como condição inicial a concentração de MNB inicial, i.e., para $t=0$, e terminando a simulação para um tempo especificado - tempo final (Figura 15).

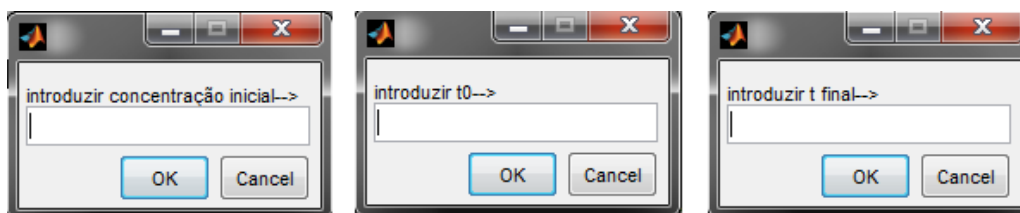


Figura 15: Dados de entrada para a simulação do reator descontínuo.

Estes dados são essenciais para o funcionamento da função *ode45* do *software MATLAB*, que permite resolver equações diferenciais ordinárias, utilizando o método de *Runge-Kutta* de quarta e quinta ordem. Neste caso, através do modelo cinético dado pela equação 20, é resolvida a equação diferencial do balanço de massa para o reator (secção 3.2), cujo resultado numérico é também devolvido graficamente, ou seja, as concentrações de MNB em função do tempo.

Para o reator tubular, o modo de funcionamento e simulação baseia-se, também, na função *ode45* do *software MATLAB*. Nestas simulações, os dados fornecidos são: concentração inicial de MNB, velocidade linear no reator e massa volúmica do catalisador (Figura 16).

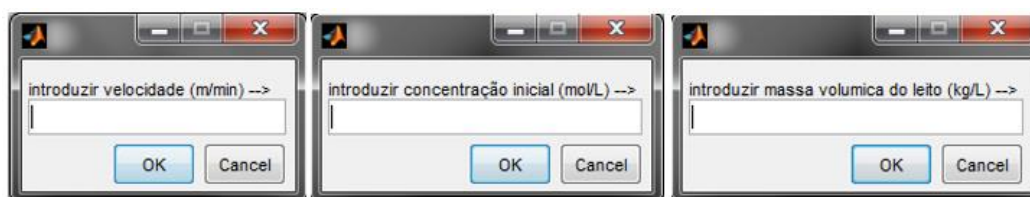


Figura 16: Dados de entrada para simulação no reator tubular.

Com este tipo de *software* é também permitida a fácil realização do estudo de várias dimensões do leito catalítico ao qual ocorre a conversão total de MNB, para um dado catalisador. Para as condições dadas, o programa devolve os resultados graficamente, nomeadamente a conversão e a concentração de MNB em função do comprimento do leito catalítico. Considerando os estudos da CUF para um reator tubular (Tabela 8), calculou-se uma velocidade linear de $2,54 \times 10^{-3} \text{ (m. min}^{-1}\text{)}$, com a qual foram realizadas todas as simulações.

Tabela 8: Dados considerados para reator tubular.

Raio reator tubular	$2,50 \times 10^{-2} \text{ m}$
Caudal	$5,00 \times 10^{-3} \text{ L. min}^{-1}$

Os códigos utilizados para as simulações e para cada um dos reatores, encontram-se no Anexo 3.

3.6 Resultados e discussão

O modelo cinético acima descrito foi ajustado aos dados experimentais, com o intuito de se determinarem os parâmetros cinéticos (k_1 - constante cinética, K_2 - constante de adsorção). Este ajuste foi realizado através da minimização da diferença dos mínimos quadrados entre os dados experimentais da velocidade e os gerados através da lei cinética (equação 20). Devido a questões de confidencialidade, todos os dados e valores apresentados encontram-se normalizados às condições do catalisador 1, utilizado como referência (Tabela 7).

3.6.1 Catalisador 1

Para o ensaio com o catalisador 1 ($4,93 \times 10^{-2}$ kg de massa), constituído por 1% Pd/Al_2O_3 e massa volúmica de $0,6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, para a cinética dada pela equação 20, o ajuste da velocidade da reação em função do tempo é ilustrado na Figura 17:

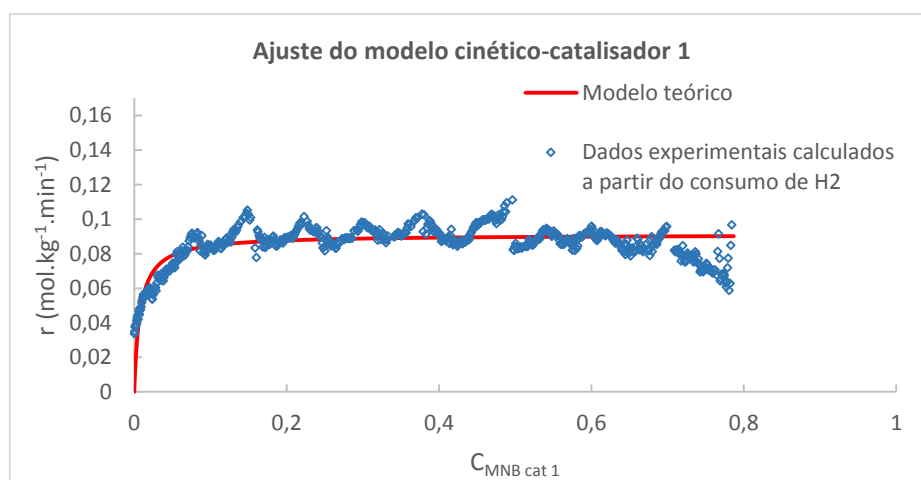


Figura 17: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 1 e modelo cinético dado pela equação 20.

Verifica-se que é obtido um bom ajuste, entre o modelo cinético e os dados experimentais (calculados a partir do consumo de H_2), sendo os parâmetros da lei de velocidade:

$$k_1 = 11,93 [\text{L} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (23)$$

$$K_2 = 131,10 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (24)$$

Pela Figura 17, observam-se dois casos limite que são abrangidos pelo modelo cinético considerado: quando as concentrações de MNB são elevadas (neste caso de 0,06 a 0,8 mol. L⁻¹), a reação é de ordem zero (velocidade independente da concentração, $r = \frac{k_1}{K_2} = \text{constante}$, i.e. linha paralela ao eixo das abcissas). Quando as concentrações de MNB são baixas (de < 0,06 mol. L⁻¹), a reação é de primeira ordem (velocidade diretamente proporcional à concentração de reagente, $r = k_1 \times C_{MNB}$).

Os dados das constantes cinéticas, determinados anteriormente, foram introduzidos no código de simulação em MATLAB, onde foi obtido um gráfico C_{MNB} vs tempo para a comparação com os dados experimentais obtidos pelo GC (Figura 18). Verificam-se os factos relatados na secção 3.1, onde até aos 10 min existe um subida no gráfico devido ao arranque do reator e injeção da mistura de MNB e H₂, e no final (a partir dos 90 min) observa-se uma diferença entre o gráfico do modelo e dos dados obtidos pelo GC, uma vez que o hidrogénio também é usado para hidrogenar a ANL. Concluiu-se assim, que para este catalisador e para estas condições operatórias, o MNB é todo convertido ao final de 118 minutos de reação.

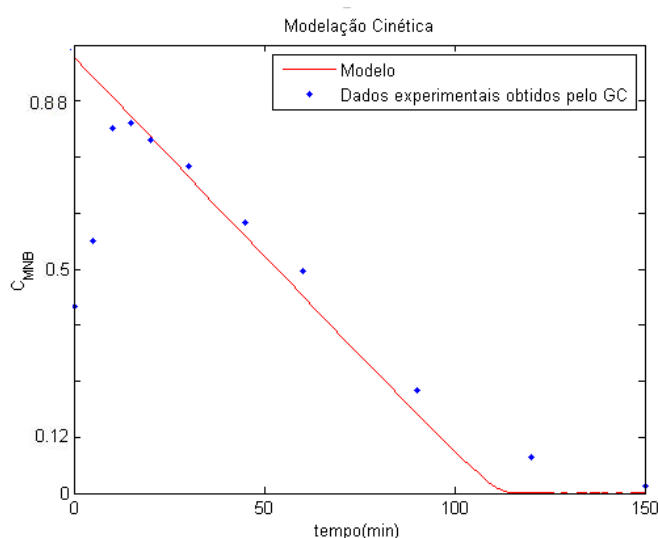


Figura 18: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 1 para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

Após o ajuste do modelo cinético aos dados experimentais, extrapolou-se para um reator tubular (Figura 19), onde foi verificado que, para a velocidade linear considerada, o MNB é totalmente convertido nos primeiros $3,5 \times 10^{-2}$ m de leito catalítico.

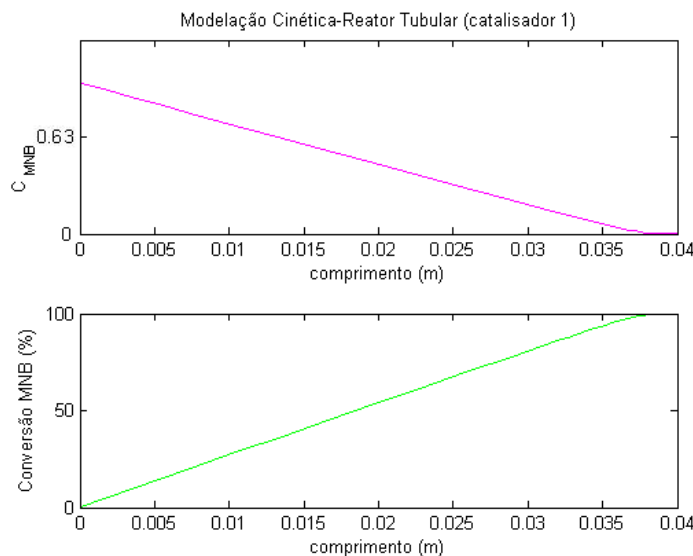


Figura 19: Simulação do reator tubular- catalisador 1.

3.6.2 Catalisador 2

Para o ensaio com o catalisador 2 (massa de $5,00 \times 10^{-2}$ kg), constituído por 0,3% Pd/Al_2O_3 e massa volúmica de $0,6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, os valores ótimos obtidos para as constantes cinéticas foram:

$$k_1 = 99,72 [\text{L} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (25)$$

$$K_2 = 714,2 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (26)$$

Pela Figura 20, verifica-se também um bom ajuste aos dados experimentais e que este catalisador é mais ativo que o anterior (velocidades reacionais superiores, para condições de operação idênticas - Tabela 7). Verifica-se novamente a existência dos dois casos limite: quando as concentrações de MNB são elevadas ($0,06$ a $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), a reação é de ordem zero (velocidade independente da concentração $r = \frac{k_1}{K_2} = \text{constante}$, i.e. linha paralela ao eixo das abcissas), quando são baixas ($< 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), a reação é de primeira ordem (velocidade diretamente proporcional à concentração de reagente, $r = k_1 \times C_{\text{MNB}}$). Constata-se ainda, pela Figura 21, os factos referenciados na secção 3.1 e ainda que, para estas condições e para este catalisador, o MNB é totalmente convertido ao fim de 71 min de reação, havendo um excelente ajuste do modelo cinético aos dados experimentais. Assim, aplicaram-se os dados do modelo cinético na simulação do reator tubular, e observou-se que a conversão total do MNB é atingida ao fim de $2,4 \times 10^{-2} \text{ m}$ de comprimento de leito catalítico (Figura 22).

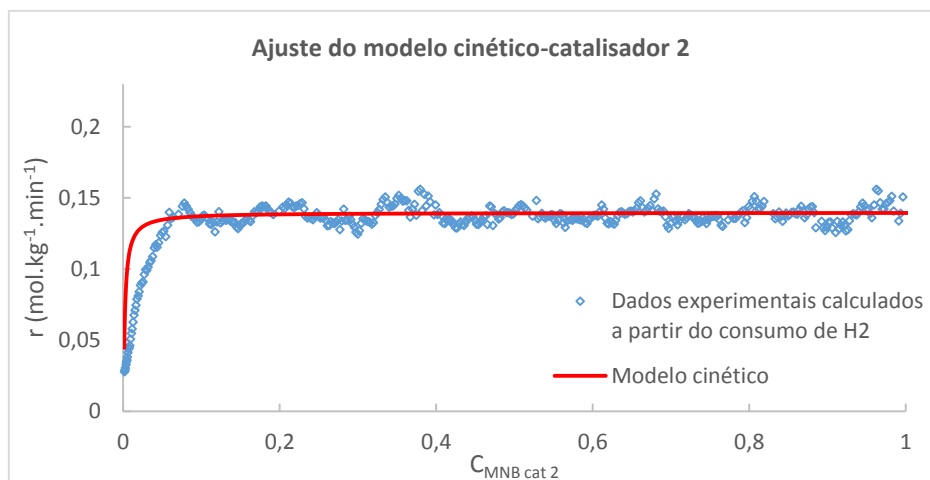


Figura 20: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 2 e modelo cinético dado pela equação 20.

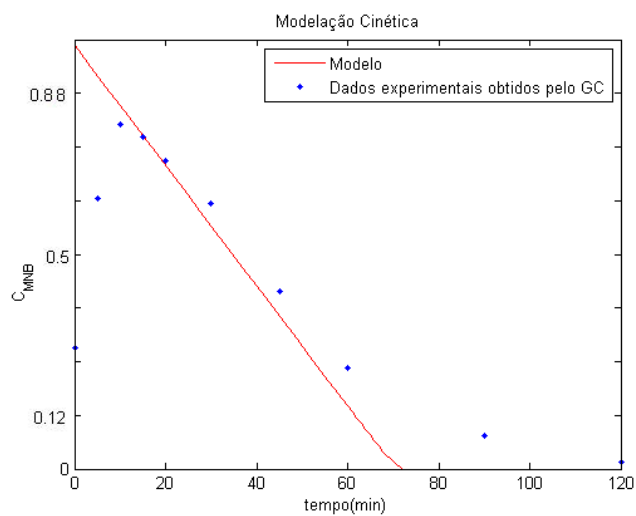


Figura 21: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 2 para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

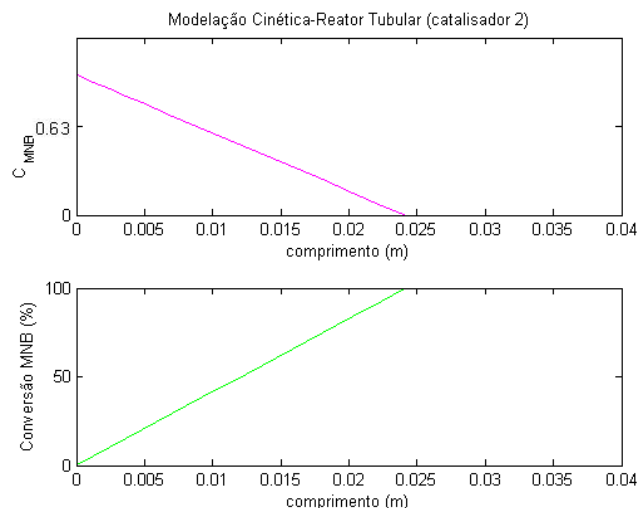


Figura 22: Simulação do reator tubular- catalisador 2.

3.6.3 Catalisador 3

Para os ensaios com o catalisador 3 ($3,56 \times 10^{-2}$ kg de massa), constituído por níquel suportado em sílica, massa volúmica de $1,2 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, os valores ótimos obtidos para as constantes cinéticas foram:

- Catalisador 3 a T_{ref}

$$k_1 = 21,04 [\text{L} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (27)$$

$$K_2 = 60,65 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (28)$$

- Catalisador 3 a $T_{\text{ref}+25}$

$$k_1 = 26,99 [\text{L} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (29)$$

$$K_2 = 38,91 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (30)$$

- Catalisador 3 a $T_{\text{ref}+50}$

$$k_1 = 55,94 [\text{L} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (31)$$

$$K_2 = 45,12 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (32)$$

Nas três primeiras imagens (Figura 23, Figura 24, Figura 25) é possível comparar as velocidades de reação, obtidas pelo modelo cinético com as experimentais. Com este catalisador, e

sobretudo a T_{ref+50} , verifica-se alguma dispersão nos dados experimentais, o que poderá dever-se à própria dinâmica do sistema, uma vez que o controlador de temperatura utilizado é do tipo ON-OFF e quanto mais alta é a temperatura, mais difícil é manter o reator a operar de modo isotérmico.

Também nestes casos, é possível verificar a existência dos dois casos limites referidos anteriormente para os catalisadores 1 e 2. Como seria de esperar, nota-se um aumento das velocidades de consumo de MNB com o aumento de temperatura (lei de Arrhenius).

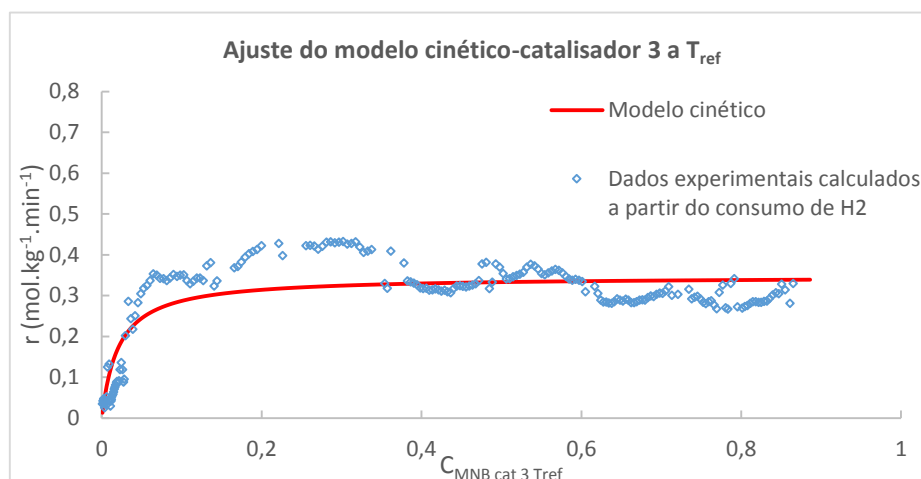


Figura 23: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref} e modelo cinético dado pela equação 20.

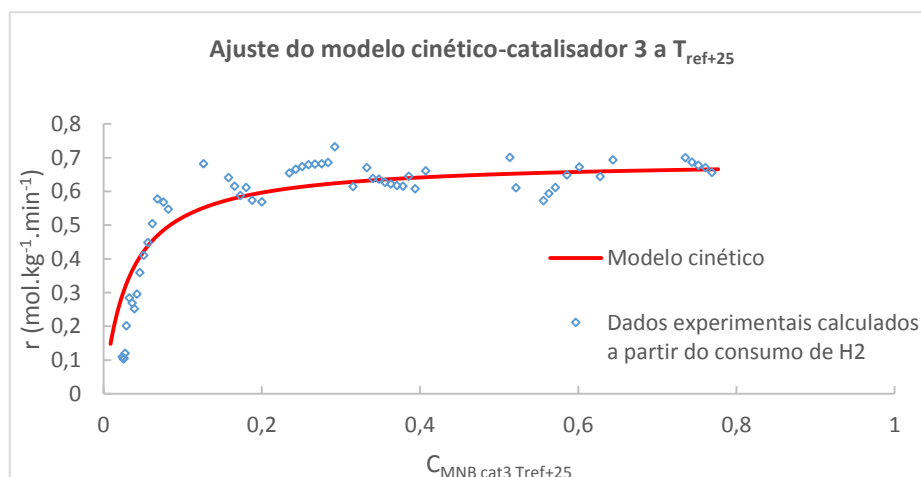


Figura 24: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+25} e modelo cinético dado pela equação 20.

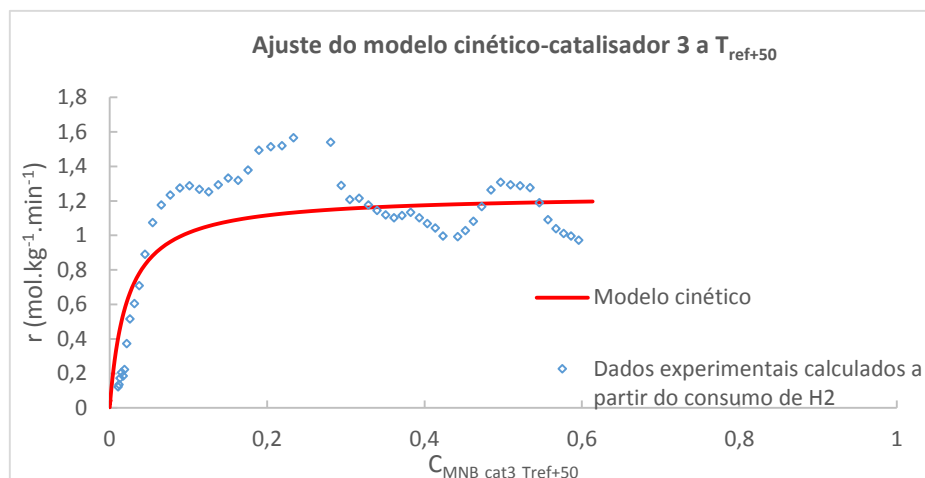


Figura 25: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+50} e modelo cinético dado pela equação 20.

Nas figuras abaixo (Figura 26, Figura 27, Figura 28) é possível comparar as concentrações de MNB simuladas no *MATLAB* para o reator descontínuo perfeitamente agitado, com os dados experimentais obtidos pelo GC.

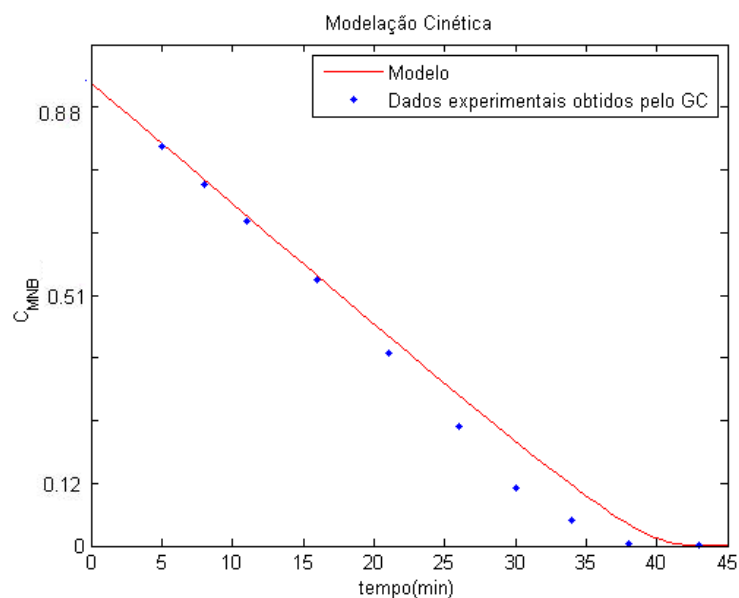


Figura 26: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref} para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

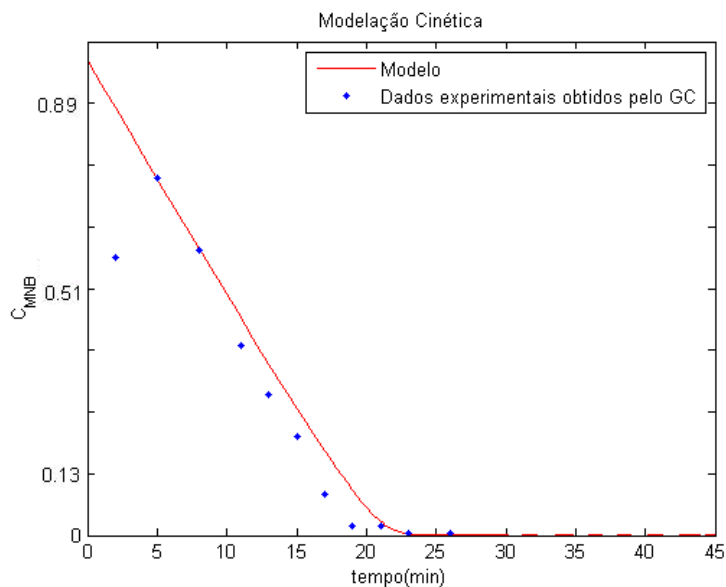


Figura 27: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref+25} para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

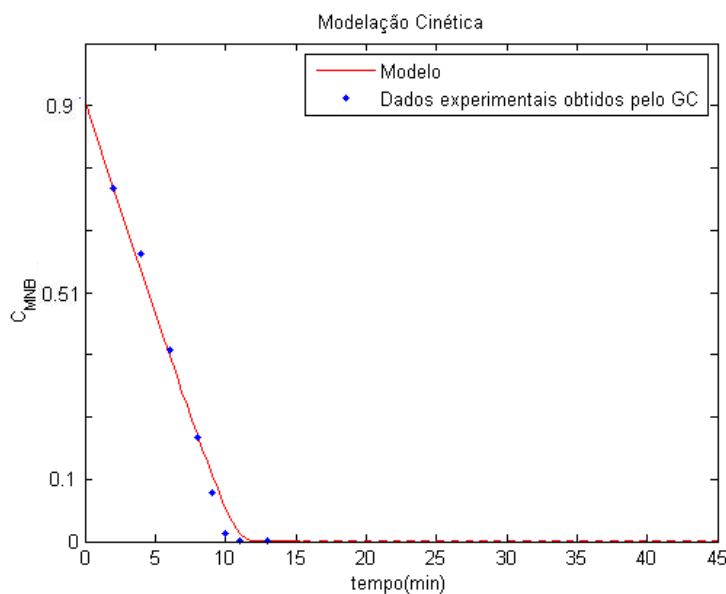


Figura 28: Ajuste aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref+50} para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

Observa-se que os modelos cinéticos se ajustam bem aos dados experimentais e apresentam o mesmo tipo de tendência (para cada ensaio), embora com declives mais acentuados à medida que a temperatura aumenta.

Na Figura 29, Figura 30, Figura 31 observam-se as simulações realizadas para o reator tubular. Como seria de esperar, quanto maior a temperatura, maior a velocidade de reação e mais rápida e mais facilmente se converte MNB em ANL, sendo que a T_{ref+50} o MNB é totalmente convertido para um comprimento de leito catalítico de apenas $0,13 \times 10^{-2}$ m.

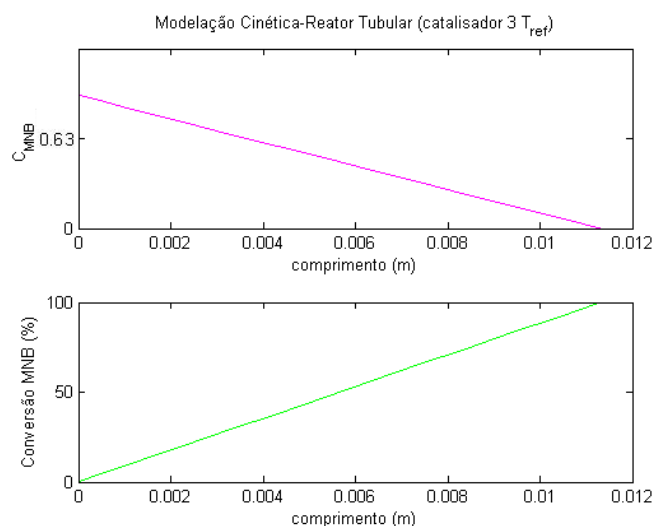


Figura 29: Simulação do reator tubular- catalisador 3 a T_{ref} .

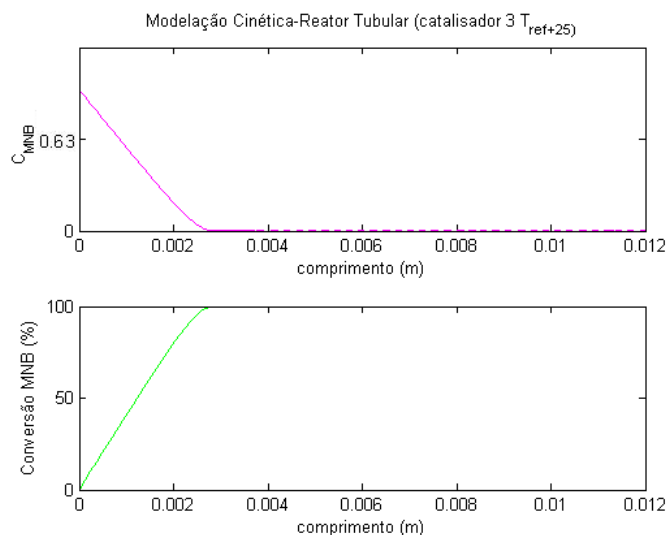


Figura 30: Simulação do reator tubular- catalisador 3 a T_{ref+25} .

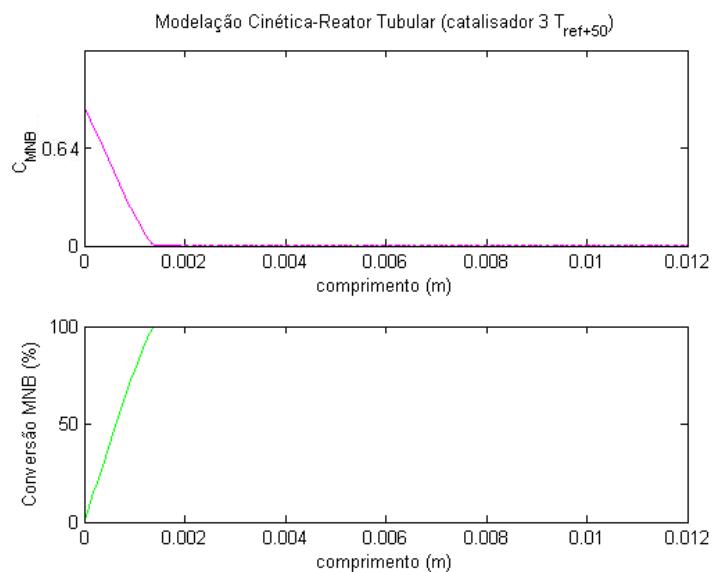


Figura 31: Simulação do reator tubular- catalisador 3 a $T_{ref}+50$.

Na Tabela 9 é apresentado o resumo dos resultados obtidos, nomeadamente tempo e comprimento requerido para conversão total de MNB em ANL (em reator fechado e tubular, respetivamente), para as simulações efetuadas.

Tabela 9: Resumo de resultados para conversão total de MNB, com o catalisador 3.

Catalisador 3	Reator descontínuo perfeitamente agitado	Reator catalítico tubular
T_{ref}	42,0 (min)	$1,11 \times 10^{-2}$ (m)
$T_{ref}+25$	23,0 (min)	$0,28 \times 10^{-2}$ (m)
$T_{ref}+50$	12,0 (min)	$0,13 \times 10^{-2}$ (m)

O estudo do efeito da temperatura possibilitou a elaboração de um modelo cinético mais geral. A constante cinética é função da energia de ativação (E_a), segundo a equação de *Arrhenius* (equação 33), e a constante de adsorção depende da entalpia de adsorção (ΔH_2), pela equação de van't Hoff (equação 35). Foi assim possível a linearização das equações para determinar os parâmetros referidos, bem como as constantes pré-exponenciais (k_{01}) e (K_{02}).

$$k_1 = k_{01} \times e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (33)$$

$$K_2 = K_{02} \times e^{\left(\frac{\Delta H_2}{RT}\right)} \quad (34)$$

$$\ln(k_1) = \left(\frac{-Ea}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(k_{01}) \quad (35)$$

$$\ln(K_2) = \left(\frac{\Delta H_2}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(K_{02}) \quad (36)$$

Na Figura 32, observa-se a representação das equações 35 e 36:

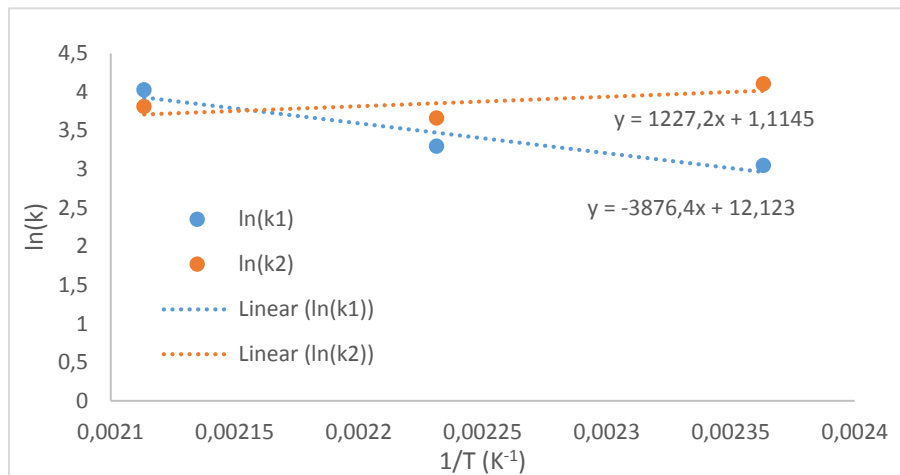


Figura 32: Logaritmos das constantes cinéticas e de adsorção em função do inverso da temperatura absoluta.

Assim com a linearização das equações, foi possível determinar as constantes Ea , k_{01} , ΔH_2 , e K_{02} , as quais se encontram na Tabela 10:

Tabela 10: Dados obtidos a partir dos logaritmos dos termos cinético e de adsorção, para o catalisador

3.

Constantes		Fator pré-exponencial
k_1	$Ea = 32,23 \times 10^3 \text{ (J. mol}^{-1}\text{)}$	$k_{01} = 184,0 \times 10^3 \text{ (L. Kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$
K_2	$\Delta H_2 = -10,20 \times 10^3 \text{ (J. mol}^{-1}\text{)}$	$K_{02} = 3,048 \text{ (J. mol}^{-1}\text{)}$

Com este estudo, é então possível, para o catalisador 3, obter a lei cinética geral onde apenas é necessário a introdução da temperatura, como se pode constatar pela equação 38.

$$r = \frac{k_{01} \times e^{\frac{-EA}{RT}} \times C_{MNB}}{1 + K_{02} \times e^{\frac{\Delta H_2}{RT}} \times C_{MNB}} \quad (37)$$

$$r = \frac{184,0 \times 10^3 \times e^{\frac{-32,23 \times 10^3}{8,314 \times T}} \times C_{MNB}}{1 + 3,048 \times e^{\frac{-10,20 \times 10^3}{8,314 \times T}} \times C_{MNB}} \quad (38)$$

Na Figura 33 e Figura 34 encontram-se, respetivamente, o ajuste das velocidades de reação e das concentrações, dadas pelo modelo cinético geral (equação 38) e pelos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref} .

Na Figura 35 é apresentada simulação para reator tubular. Observa-se que a lei cinética dada pela equação 38 se ajusta de forma satisfatória aos dados experimentais.

Para as restantes temperaturas, os gráficos para reator tubular e reator descontínuo, encontram-se no Anexo 4.

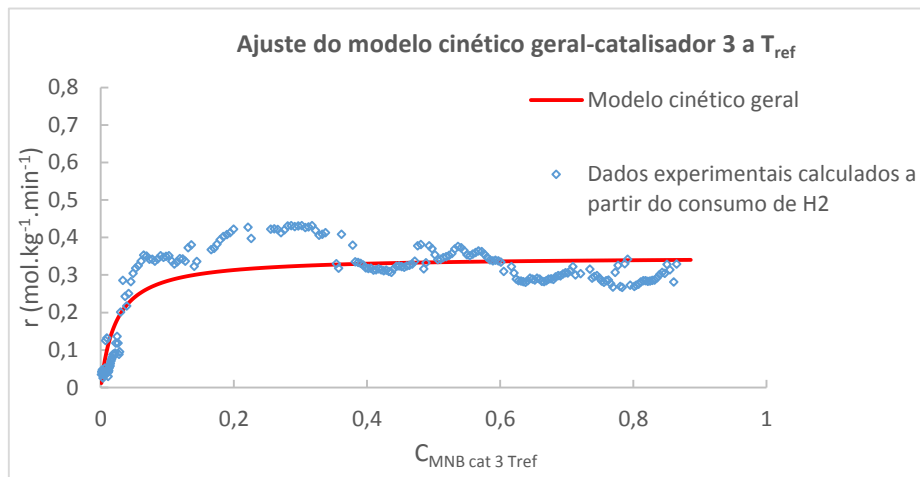


Figura 33: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref} e modelo cinético geral dado pela equação 38.

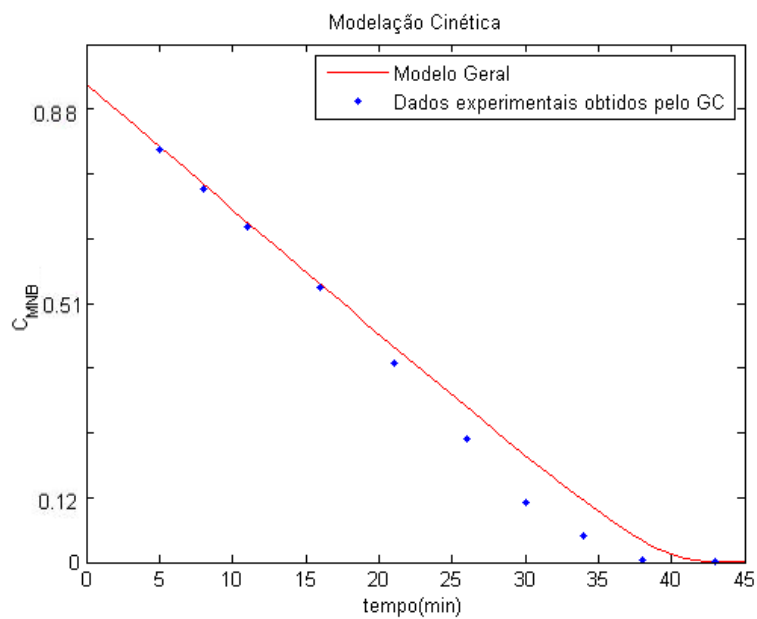


Figura 34: Ajuste do modelo cinético geral aos dados experimentais (obtido pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref} , para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

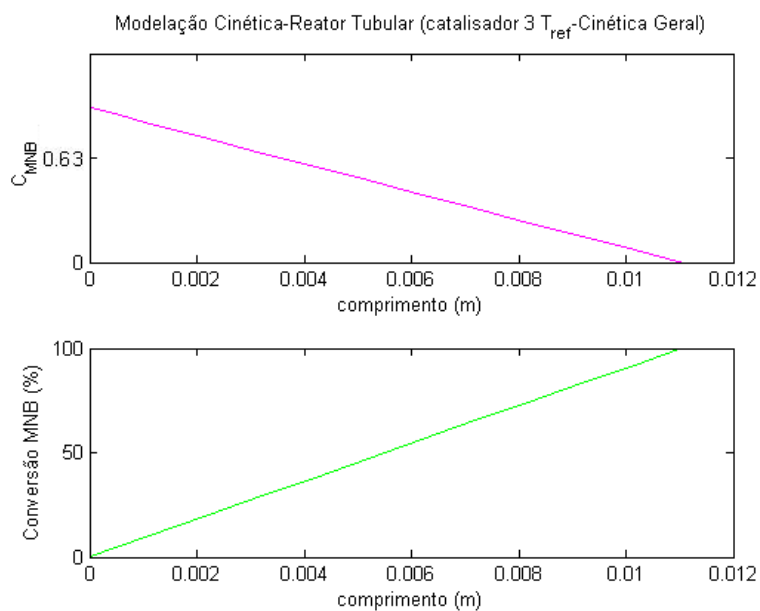


Figura 35: Simulação do reator tubular para o catalisador 3 a T_{ref} , com modelo cinético geral dado pela equação 38.

4 Conclusões

Neste trabalho foi simulado um reator catalítico tubular para a produção de ANL. Para isso desenvolveu-se uma lei cinética que ajustasse aos dados experimentais, obtidos com o reator piloto trabalhando em modo descontínuo. Posteriormente, extrapolaram-se os resultados de forma a simular um reator tubular. Foi utilizado o *MATLAB* como ambiente de programação, recorrendo à sua função *ode45* para a integração numérica das equações diferenciais ordinárias dadas pelos balanços de massa, tanto na simulação do reator descontínuo perfeitamente agitado, como no tubular.

A cinética que melhor se ajusta aos resultados experimentais é descrita por um mecanismo do tipo *Langmuir-Hinshelwood*, sendo que o MNB se adsorve nos centros ativos do catalisador. Pelas simulações obtidas, verifica-se a existência de dois casos limite na lei cinética: quando as concentrações de MNB são elevadas (de 0,06 a cerca de 0,8-1,0 mol.L⁻¹), a reação é de ordem zero (velocidade é constante e independente da concentração de reagente, $r = \frac{k_1}{K_2} = \text{constante}$). Quando as concentrações são baixas (< 0,06 mol.L⁻¹), a reação é de primeira ordem, i.e. $r = k_1 \times C_{MNB}$.

Com os resultados obtidos com 3 tipos de catalisadores distintos, verifica-se que o catalisador 3 é o mais ativo, uma vez que necessita de menor tempo e menor comprimento de leito catalítico, para a conversão total de MNB em ANL (para a mesma temperatura), nos reatores descontínuo e tubular, respetivamente. Tal como seria de esperar, também é demonstrado que quanto maior a temperatura, maior a velocidade da reação.

Com os dados do catalisador 3 a diferentes temperaturas, construiu-se um modelo cinético geral. Com a introdução da dependência dos parâmetros da lei cinética da temperatura, este modelo permite o estudo do comportamento dos reatores noutras condições não testadas.

Embora, admitindo que apenas ocorre a hidrogenação de MNB em ANL, e por se tratar de um modelo simples (uma vez que é considerado isotérmico), foi possível estudar e compreender alguns aspetos do reator tubular para a produção de ANL, conseguindo-se uma primeira estimativa das dimensões do leito catalítico necessário para os catalisadores considerados.

4.1 Limitações e Trabalho Futuro

Sendo o trabalho realizado o primeiro estudo cinético dos catalisadores considerados, existem alguns aspetos importantes que devem ser futuramente considerados.

Relativamente ao modelo cinético, seria vantajoso no futuro a introdução de novos parâmetros, tais como a formação de produtos secundários (que nestes testes podem atingir 1-2% da concentração total), uma vez que com o aumento de temperatura e a variação de pressão, a quantidade destes varia. Será também de considerar a operação dos reatores em modo não isotérmico, e considerar outros fenómenos competitivos, nomeadamente transferência de massa externa e interna na partícula de catalisador, não só para a ANL mas também para o hidrogénio.

Relativamente ao reator tubular a implementar na produção de ANL a partir do MNB, seria igualmente interessante o estudo de modelos mais elaborados com dispersão axial e eventualmente radial, assim como com as resistências externas e internas de transferência de massa e/ou calor.

5 Referências

- Abo-Ghander, N. S., Grace, J. R., Elnashaie, S. S. E. H., & Lim, C. J. (2008). Modeling of a novel membrane reactor to integrate dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *Chemical Engineering Science*, 63(7), 1817-1826.
- Aboosadi, Z. A., Rahimpour, M. R., & Jahanmiri, A. (2011). A novel integrated thermally coupled configuration for methane-steam reforming and hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4), 2960-2968.
- Amon, B., Redlingshöfer, H., Klemm, E., Dieterich, E., & Emig, G. (1999). Kinetic investigations of the deactivation by coking of a noble metal catalyst in the catalytic hydrogenation of nitrobenzene using a catalytic wall reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38(4-6), 395-404.
- Aramendia, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., & Pajares, J. A. (1982). Preparation of Pd/AlPO₄, Pd/AlPO₄-SiO₂, and Pd/AlPO₄- γ -Al₂O₃ and study of their catalytic activity for the reduction of nitrobenzene by hydrogen transfer. *Journal of Catalysis*, 78(1), 188-196.
- Burge, H. D., Collins, D. J., & Davis, B. H. (1980). Intermediates in the Raney Nickel Catalyzed Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19(3), 389-391. doi: 10.1021/i360075a019
- Buysch, H. J., Langer, R., Pentling, U., & Wagner, P. (1998). Process for producing aromatic amines: Google Patents.
- Buysch, H. J., Langer, R., Pentling, U., & Wagner, P. (1999). Process for the production of aromatic amines: Google Patents.
- Cirtiu, C. M., Brisach-Wittmeyer, A., & Ménard, H. (2007). Electrocatalysis over Pd catalysts: A very efficient alternative to catalytic hydrogenation of cyclohexanone. *Journal of Catalysis*, 245(1), 191-197.
- Crezee, E., Hoffer, B. W., Berger, R. J., Makkee, M., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2003). Three-phase hydrogenation of d-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst—mass transfer and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 251(1), 1-17.
- Downing, R. S., Kunkeler, P. J., & van Bekkum, H. (1997). Catalytic syntheses of aromatic amines. *Catalysis Today*, 37(2), 121-136.
- Dugal, M., von Gehlen, F. U., Wershofen, S., Lago, A., Lehner, P., Backer, W., . . . Brinkschulte, H. (2007). Process for preparing aniline: Google Patents.
- Figueiredo, J. L., & Ramôa Ribeiro, F. (2007). *Catálise heterogênea* (2 ed.): Fundação Calouste Gulbenkian.
- Figueras, F., & Coq, B. (2001). Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1-2), 223-230.
- Gelder, E. A., Jackson, S. D., & Lok, C. M. (2005). The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Chemical Communications*(4), 522-524. doi: Doi 10.1039/B411603h
- Gharda, K. H., & Sliepcevich, C. M. (1960). Copper Catalysts in Hydrogenating Nitrobenzene to Aniline. *Industrial and Engineering Chemistry*, 52(5), 417-420. doi: Doi 10.1021/le50605a033
- Gonzalez, A. R. (1970). Hydrogenation of aromatic nitro compounds: Google Patents.
- Haber. (1898). *Zeitschrift für Elektrochemie*, 4(22), 506-514.

- Höller, V., Wegricht, D., Yuranov, I., Kiwi-Minsker, L., & Renken, A. (2000). Three-Phase Nitrobenzene Hydrogenation over Supported Glass Fiber Catalysts: Reaction Kinetics Study. *Chemical Engineering & Technology*, 23(3), 251-255. doi: 10.1002/(SICI)1521-4125(200003)23:3<251::AID-CEAT251>3.0.CO;2-S
- http://www.cuf.pt/irj/portal/anonymous/?guest_user=cuf_pt. Retrieved 10-03-2014
- Klemm, E., Amon, B., Redlingshöfer, H., Dieterich, E., & Emig, G. (2001). Deactivation kinetics in the hydrogenation of nitrobenzene to aniline on the basis of a coke formation kinetics – investigations in an isothermal catalytic wall reactor. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1347-1353.
- Knifton, J. F., & Suggitt, R. M. (1975). Homogeneous ruthenium catalysts useful in the selective reduction of nitroaromatics to amines: Google Patents.
- Kobayashi, T., Kono, Y., Nagata, T., Tamaki, A., & Watanabe, K. (1994). Process for preparing high-purity aniline: Google Patents.
- Kobayashi, T., Kono, Y., Nagata, T., Tamaki, A., & Watanabe, K. (1997). Process for preparing high-purity aniline: Google Patents.
- KOENIGSMANN, L., Schwab, E., Hesse, M., Schneider, C., Heidemann, T., Liekens, C., . . . Theis, D. (2012). Method for producing aromatic amines: Google Patents.
- Lawrence, & Marshall. (1998). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (6th ed. Vol. A).
- Lawrence, F. R. (1983). Process for preparing aniline: Google Patents.
- Machado, R. M. (2007). Fundamentals of Mass Transfer and Kinetics for the Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline. *Air Products and Chemicals*, 1-14.
- Mohan, V., Pramod, C. V., Suresh, M., Prasad Reddy, K. H., Raju, B. D., & Rama Rao, K. S. (2012). Advantage of Ni/SBA-15 catalyst over Ni/MgO catalyst in terms of catalyst stability due to release of water during nitrobenzene hydrogenation to aniline. *Catalysis Communications*, 18(0), 89-92.
- Narayanan, & Unnikrishnan. (1997). Comparison of hydrogen adsorption and aniline hydrogenation over co-precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(10), 2009-2013. doi: 10.1039/A608074J
- Narayanan, Unnikrishnan, & Vishwanathan. (1995). Nickel-alumina prepared by constant and varying pH method: Evaluation by hydrogen-oxygen chemisorption and aniline hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 129(1), 9-19.
- Nexant. (2003). PERP 02/03-2 Nitrobenzene/Aniline: Nexant CHEM SYSTEM.
- O.Bayer. (1947). *Angew. Chem.*, 59, 257.
- Pasek, J., & Petrisko, M. (2012).
- Peureux, J., Torres, M., Mozzanega, H., Giroir-Fendler, A., & Dalmon, J. A. (1995). Nitrobenzene liquid-phase hydrogenation in a membrane reactor. *Catalysis Today*, 25(3-4), 409-415.
- Pitara, E. L., N'Zemba, B., Barbier, J., Barbot, F., & Miginiac. (1996). Catalytic hydrogenation of aniline in aqueous media. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 106(3), 235-240.
- Rappoport, Z. *The Chemistry of Anilines* (Vol. 1).
- Relatório interno não publicado. (2011). CUF-QI
- Relvas, J. D. M. V. (2008). *Modelação cinética da reacção de hidrogenação do nitrobenzeno a anilina num reator trifásico* (D. p. o. d. G. d. D. e. E. Química Ed.). Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

- Rihani, D. N., Narayanan, T. K., & Doraiswamy, L. K. (1965). Kinetics of catalytic vapor-phase hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *IndEC Process Design and Development*, 4(4), 403-410.
- Sangeetha, P., Seetharamulu, P., Shanthi, K., Narayanan, S., & Rama Rao, K. S. (2007). Studies on Mg-Al oxide hydrotalcite supported Pd catalysts for vapor phase hydrogenation of nitrobenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 273(1-2), 244-249.
- Seidemann, L., KOENIGSMANN, L., Schneider, C., Schwab, E., Stuetzer, D., & Liekens, C. (2011). Process for preparing aromatic amines in a fluidized-bed reactor: Google Patents.
- Sommer, K., Wilke, K. H., Lehner, P., Gehlen, F. U., Mleczko, L., Schubert, S., . . . Hoffmann, E. H. (2010). Process for the preparation of aromatic amines: Google Patents.
- Sperber, H., & Poehler, G. (1964). United States Patent No.
- Turek, F., Geike, R., & Lange, R. (1986). Liquid-phase hydrogenation of nitrobenzene in a slurry reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 20(4), 213-219.
- Turek, F., Geike, R., & Lange, R. (1987). Problems encountered in the scale-up of a gas-liquid reaction in a stirred reactor with suspended catalyst. *The Chemical Engineering Journal*, 36(1), 51-58.
- Wegener, G., Brandt, M., Duda, L., Hofmann, J., Kleszczewski, B., Koch, D., . . . Weisbeck, M. (2001). Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 303-335.
- Wisniak, J., & Klein, M. (1984). Reduction of nitrobenzene to aniline. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23(1), 44-50. doi: 10.1021/i300013a009
- Xu, K., Zhang, Y., Chen, X., Huang, L., Zhang, R., & Huang, J. (2011). Convenient and Selective Hydrogenation of Nitro Aromatics with a Platinum Nanocatalyst under Ambient Pressure. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 353(8), 1260-1264. doi: 10.1002/adsc.201100007
- Yeong, K. K., Gavrilidis, A., Zapf, R., & Hessel, V. (2003). Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor. *Catalysis Today*, 81(4), 641-651.

Anexo 1 Comparação entre concentração de MNB calculada pelo consumo de H_2 e a obtida pelo GC

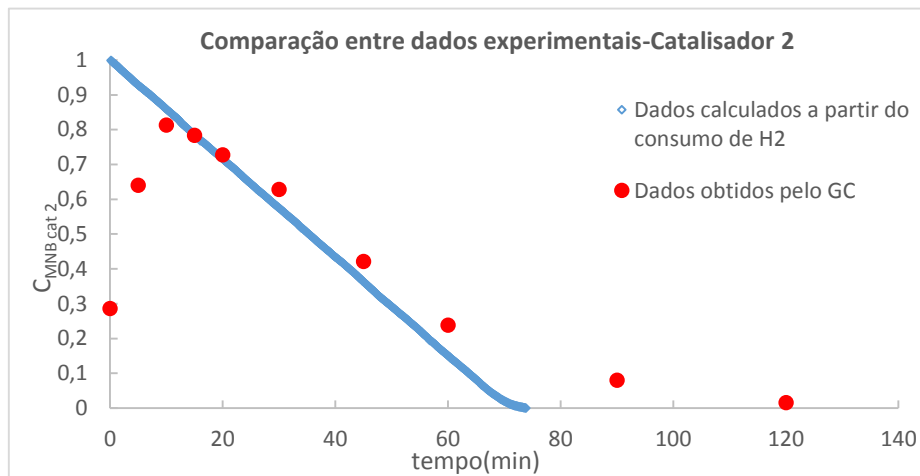


Figura 36: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 2.

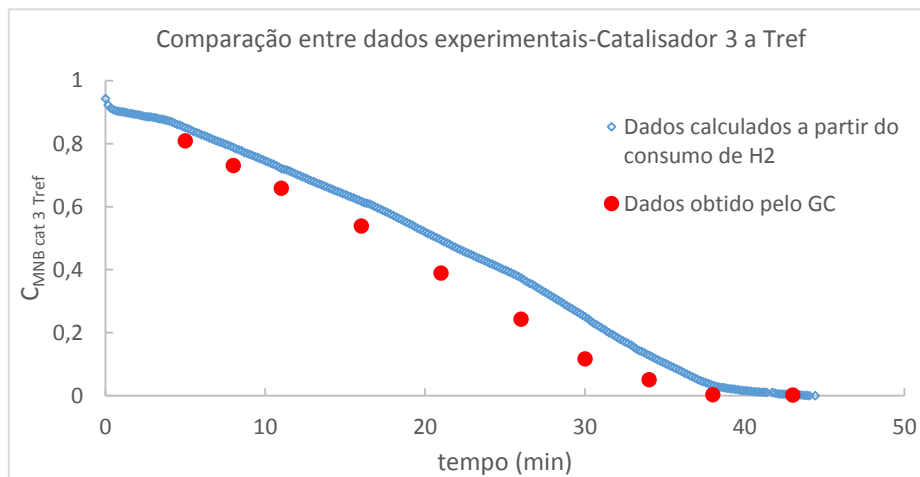


Figura 37: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 3 a T_{ref} .

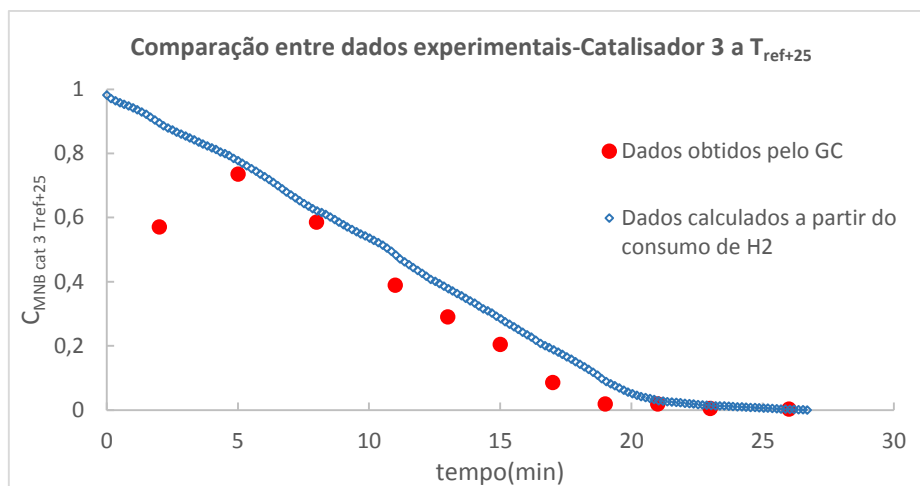


Figura 38: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 3 a T_{ref+25} .

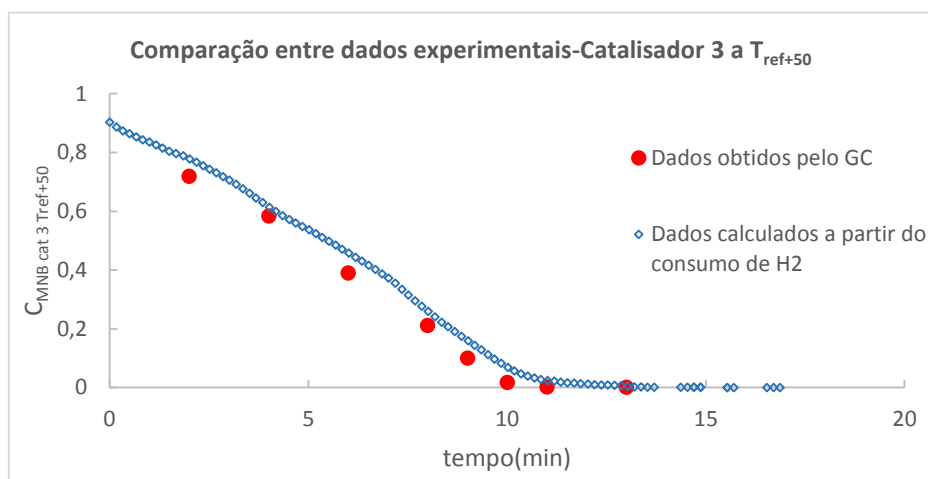


Figura 39: Comparação entre C_{MNB} calculado pelo consumo de H_2 e obtido pelo GC, para o catalisador 3 a T_{ref+50} .

Anexo 2 Ajuste de vários modelos cinéticos aos dados experimentais

2.1 Cinética de primeira ordem

$$r = k \times C_{MNB} \quad (39)$$

$$k = 0,1642 \text{ L. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (40)$$

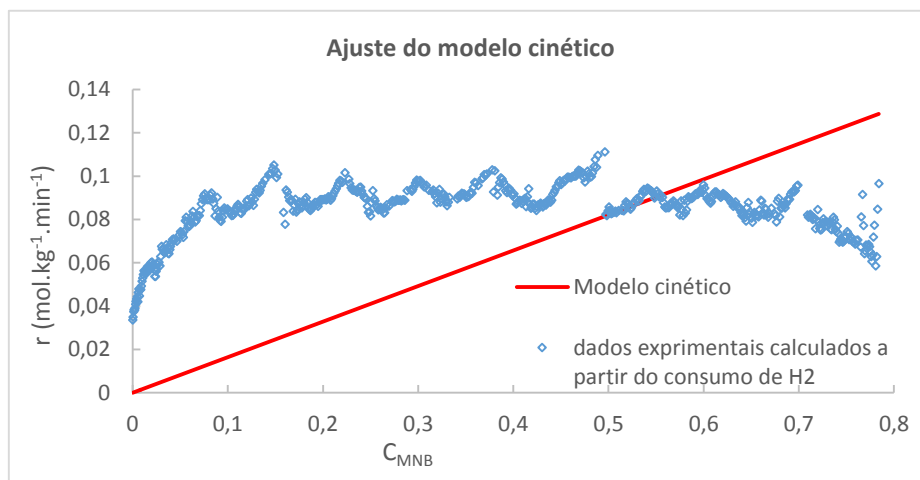


Figura 40: Comparação entre dados experimentais e modelo cinético de primeira ordem.

2.2 MNB e ANL adsorvem no catalisador no mesmo tipo de centros ativos.

$$r = \frac{k_1 \times C_{MNB}}{1 + K_2 \times C_{MNB} + K_3 C_{ANL}} \quad (41)$$

$$k_1 = 11,9493 \text{ [L. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (42)$$

$$K_2 = 131,2854 \text{ [L. mol}^{-1}] \quad (43)$$

$$K_3 = 8,871 \times 10^{-5} \text{ [L. mol}^{-1}] \quad (44)$$

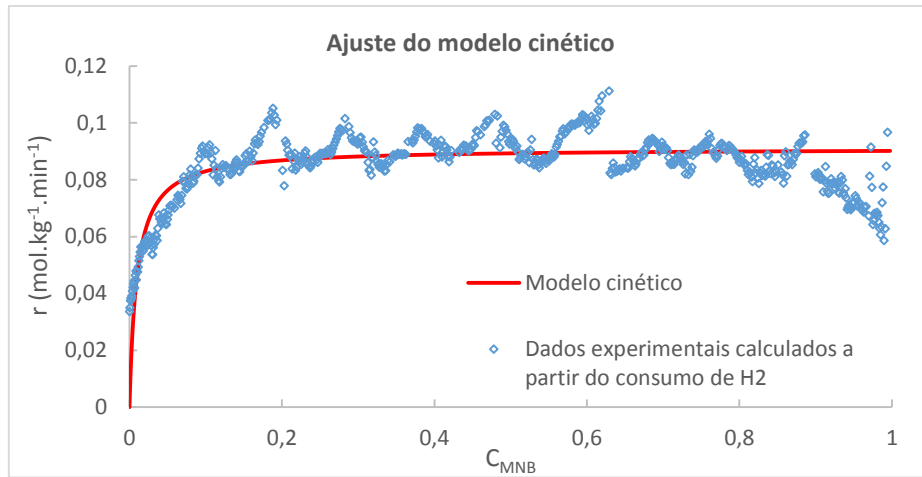


Figura 41: Comparação entre dados experimentais e modelo cinético onde ANL adsorve no catalisador

2.3 MNB e hidrogénio adsorvem no catalisador, ANL não adsorve e existem 2 centros ativos envolvidos na etapa controlante (modelo *Langmuir-Hinshelwood*) :

$$r = \frac{k_1 \times C_{MNB} \times P_{H_2}}{(1 + K_2 \times C_{MNB} + K_3 \times P_{H_2})^2} \quad (45)$$

$$k_1 = 0,1253 \text{ [L. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}] \quad (46)$$

$$K_2 = 4,2566 \text{ [L. mol}^{-1}] \quad (47)$$

$$K_3 = 9,41 \times 10^{-5} \text{ [bar}^{-1}] \quad (48)$$

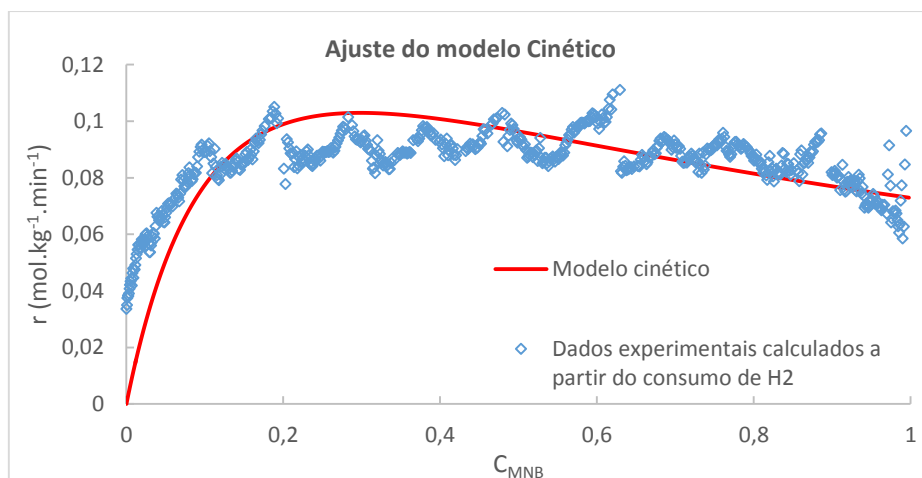


Figura 42: Comparação entre dados experimentais e modelo *Langmuir-Hinshelwood*.

2.4 MNB adsorve no catalisador e o hidrogénio e ANL não adsorve (reação à superfície, há interação entre o MNB adsorvido e hidrogénio na fase gasosa):

$$r = \frac{k_1 \times C_{MNB} \times P_{H_2}}{1 + K_2 \times C_{MNB}} \quad (49)$$

$$k_1 = 0,8526 \text{ [L. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}] \quad (50)$$

$$K_2 = 131,159 \text{ [L. mol}^{-1}] \quad (51)$$

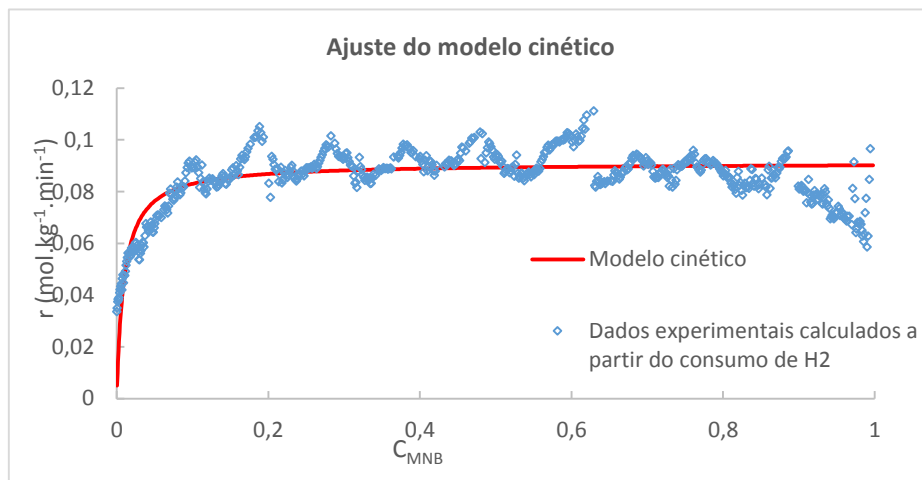


Figura 43: Comparação entre os dados experimentais e o mecanismo de Ridley-Eley.

2.5 MNB e hidrogénio adsorvem em centros ativos diferentes e ANL não adsorve:

$$r = \frac{k_1 \times C_{MNB} \times P_{H_2}}{(1 + K_2 \times C_{MNB}) \times (1 + K_3 \times P_{H_2})} \quad (52)$$

$$k_1 = 0,8533 \text{ [L. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}] \quad (53)$$

$$K_2 = 131,081 \text{ [L. mol}^{-1}] \quad (54)$$

$$K_3 = 9,41 \times 10^{-5} \text{ [bar}^{-1}] \quad (55)$$

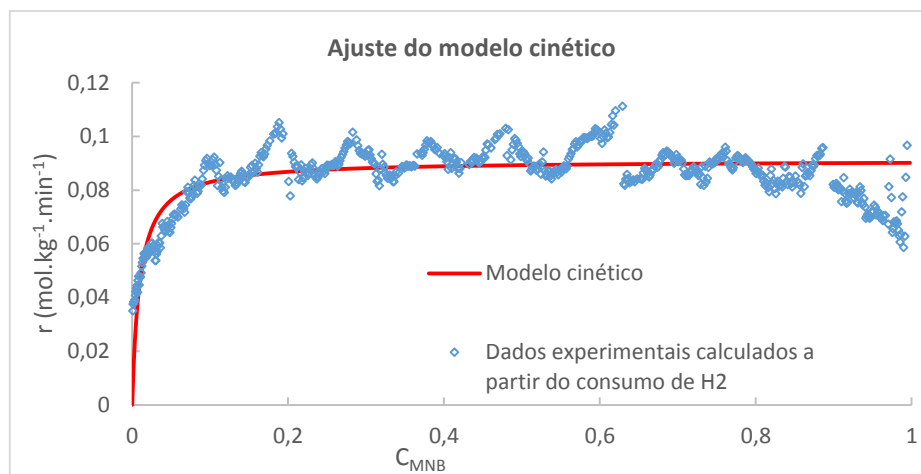


Figura 44: Comparação entre os dados experimentais e o modelo onde MNB e hidrogénio adsorvem em centro ativos diferentes.

Anexo 3 Código para as simulações em *MATLAB*.

3.1 Reator descontínuo perfeitamente agitado

```
function catalisador1
clear all;
% Definição e introdução das condições iniciais

t0 = inputdlg ('introduzir t0-->');
c0 = inputdlg ('introduzir concentração inicial-->');%10

% Definição e introdução do t final de integração
tf = inputdlg ('introduzir t final-->');

% Aplicação a subrotina ode45
[t,c] = ode45(@f1,[t0 tf], c0);

%introdução dos dados experimentais
a=[0 5.016666673 10.01666667 20.03333334 40.06666668 60.1 80.3 100 115.85];
b=[0.88690152 0.9232741 0.30137976 0.658679605 0.518325068 0.368131183
0.221571106 0.08155012 0];

% Representação gráfica da solução numérica
plot(t,c,'r',a,b,'.b');
axis([0 150 0 0.8]);
xlabel('tempo(min)'); ylabel('C_M_N_B');
legend('Modelo','Dados experimentais');
title('Modelação Cinética');

end

function f = f1(t,c)
f = -((11.936290*c)/(1+131.1423744*c))*0.07940;

end
```

3.2 Reator tubular

```
function catalisador1_reator_tubular

clear all
%definições do reator tubular
u = inputdlg ('introduzir velocidade (m/min) -->');
mvol = inputdlg ('introduzir massavolumica (kg/L) -->');
c0 = inputdlg ('introduzir concentração inicial (mol/L) -->');

[l,c] = ode45(@g1,[0 100], c0);

%calculo da conversão

conv=( (c0-c)/c0)*100;

% Representação gráfica do reator tubular

subplot(2,1,1);
plot(l,c,'m')
title('Modelação Cinética-Reator Tubular (catalisador 1)');
xlabel('comprimento (m)'); ylabel('C _M_N_B');
axis([0 0.5 0 0.788]);

subplot(2,1,2);
plot(l,conv,'g')
%title('Modelação Cinética');
xlabel('comprimento (m)'); ylabel('Conversão MNB (%)');
axis([0 0.5 0 100]);

%---Função de Extrapolação para reator tubular

function g=g1(l,c)
g=-((11.936290*c)/(1+131.1423744*c))*(mvol/u);

end

end
```

Anexo 4 Modelo cinético geral

4.1 Catalisador 3 T_{ref+25}

4.1.1 Reator descontínuo perfeitamente agitado

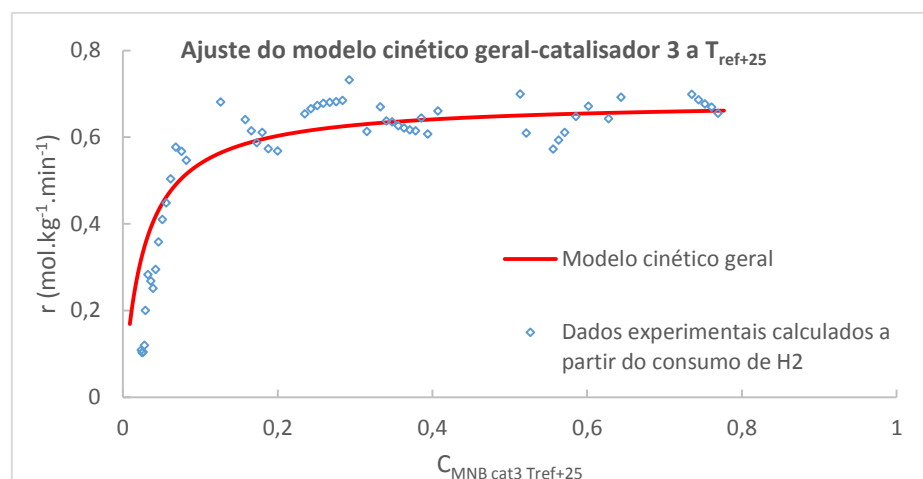


Figura 45: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+25} e modelo cinético geral dado pela equação 38.

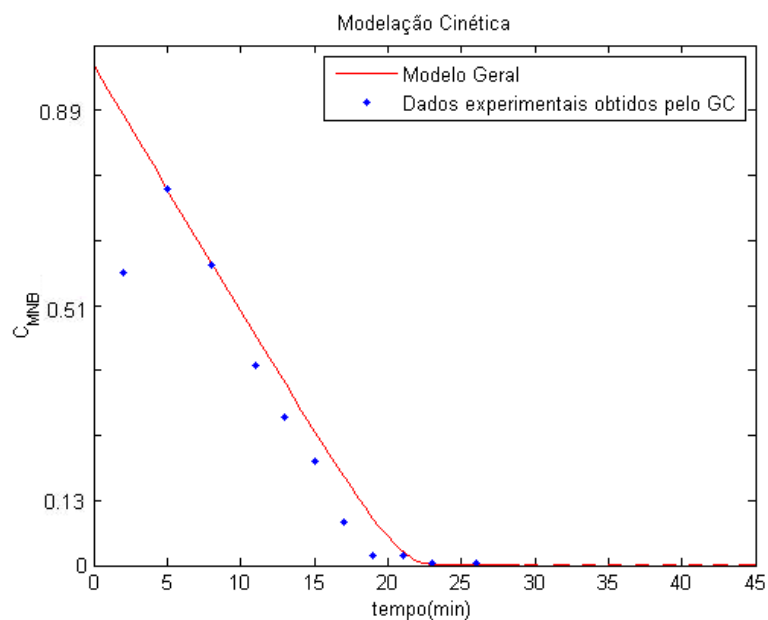


Figura 46: Ajuste do modelo cinético geral aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref+25} , para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

4.1.2 Reator tubular

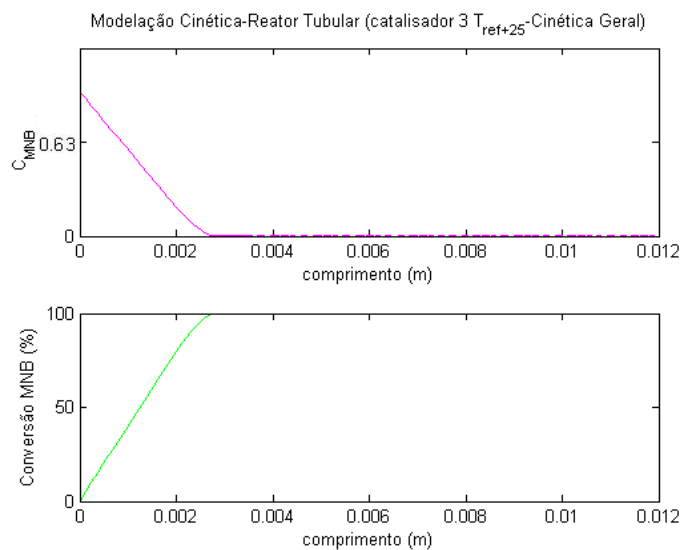


Figura 47: Simulação do reator tubular para o catalisador 3 a T_{ref+25} , com modelo cinético geral dado pela equação 38.

4.2 Catalisador 3 T_{ref+50}

4.2.1 Reator descontínuo perfeitamente agitado

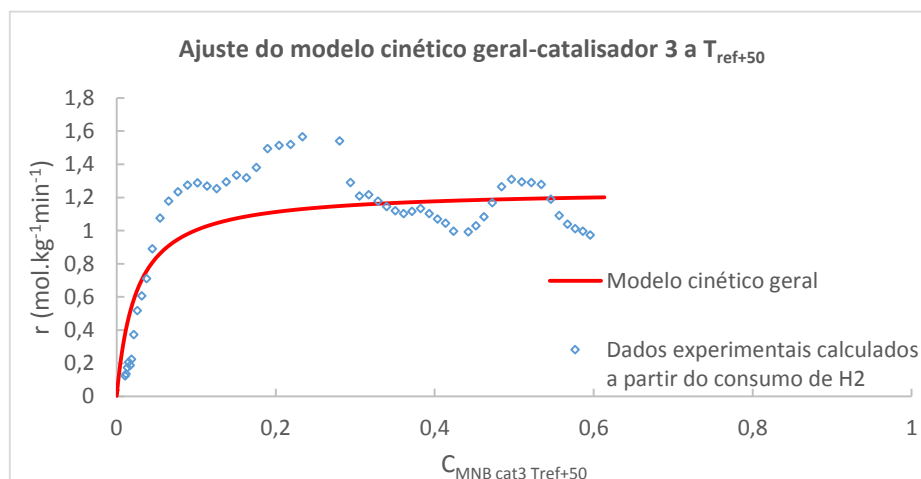


Figura 48: Comparação entre velocidades obtidas a partir dos dados experimentais para o catalisador 3 a T_{ref+50} e modelo cinético geral dado pela equação 38.

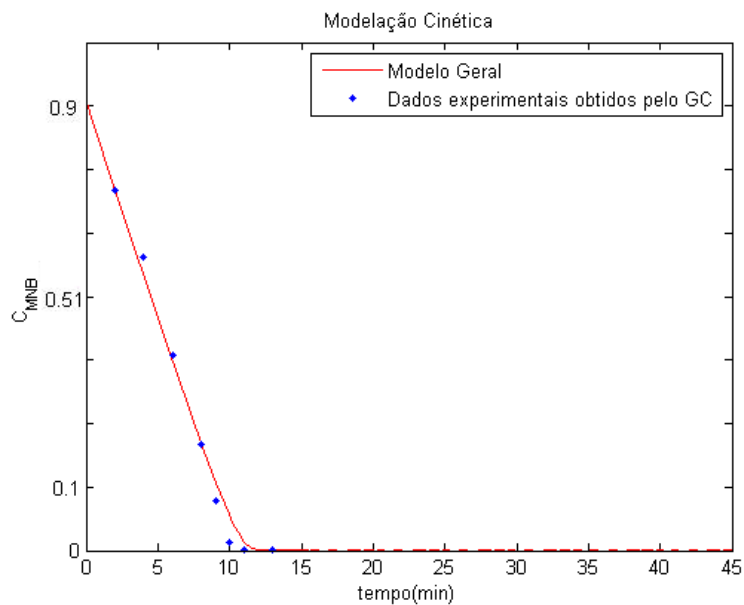


Figura 49: Ajuste do modelo cinético geral aos dados experimentais (obtidos pelo GC) do catalisador 3 a T_{ref+50} , para o reator descontínuo perfeitamente agitado.

4.2.2 Reator tubular

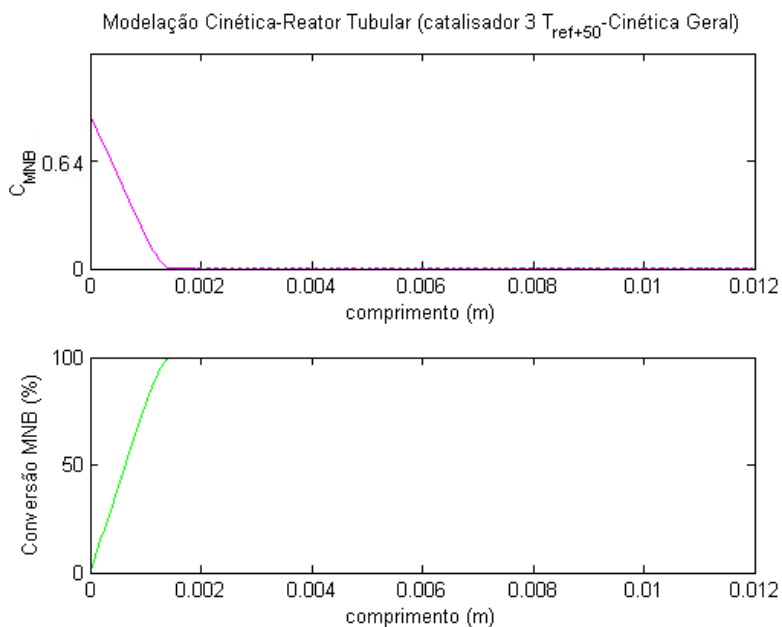


Figura 50: Simulação do reator tubular para o catalisador 3 a T_{ref+50} , com modelo cinético geral dado pela equação 38.